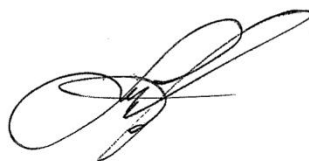


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Максимова Регина Игоревна



СИНТЕЗ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И РЕЦИКЛИНГ
ИЗВЕСТКОВОГО КОМПОНЕНТА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бричкин В.Н.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ	12
1.1 Анализ современных подходов к переработке алюминийсодержащего сырья	13
1.2 Перспективные направления развития отечественной глинозёмной промышленности.....	25
1.3 Выводы по Главе 1.....	26
ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	28
2.1 Синтез, свойства и применение гидрокарбоалюминатов кальция.....	28
2.2 Теоретические и технологические основы регенерации и рециклинга известкового компонента при комплексной переработке нефелинового сырья	38
2.3 Выводы по Главе 2.....	65
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТИОНА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ АЛЮМОКАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ.....	67
3.1 Методика комплексного физико-химического анализа сложных алюминатов кальция	67
3.2 Состав и свойства гидрокарбоалюминатов кальция при их формировании в алюминатных растворах с различной природой катиона щелочного металла.....	72
3.3 Выводы по Главе 3.....	81
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ДВОЙНЫХ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНОГО И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА В ЧАСТНЫХ РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$	83
4.1 Исследование влияния природы известкового компонента на физико-химические показатели синтеза двойных карбонатов	84

4.2 Исследование влияния дозировки затравочного материала на физико-химические показатели синтеза пирссонита	100
4.3 Исследование влияния кремнезёма на физико-химические показатели синтеза пирссонита	110
4.4 Выводы по Главе 4.....	118
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ.....	119
5.1 Научно-технологическое обоснование рециклинга известкового компонента	120
5.2 Оценка экологической и экономической эффективности предложенных технологических решений для комплексной переработки щелочных алюмосиликатов	131
5.3 Выводы по Главе 5.....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	162
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт об использовании результатов кандидатской диссертации в деятельности ООО «ЭКО-Инжиниринг»	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Использование альтернативных сырьевых ресурсов для производства алюминия хорошо известно и начало их применения может быть отнесено к самым ранним этапам его промышленного получения из алунитов, квасцов, криолита и глинистых пород различного минерального состава. Технологический прорыв в использовании щелочных алюмосиликатов, как противовес массовому применению бокситов для получения глинозема, можно отнести к 30-ым и 40-ым годам XX века в связи с промышленным освоением отечественных запасов апатит-нефелиновых руд и поиском решений для переработки нефелиновой составляющей в составе хвостов апатитовой флотации. Это определило технологический суверенитет России в области комплексного использования высококремнистого алюминиевого сырья, позволило создать развитую научную базу производства глинозема и обозначить проблемные вопросы, существенное влияние которых на освоение данного сырьевого источника сохраняется до настоящего времени.

Ключевые направления дальнейшего повышения эффективности переработки алюмосиликатного сырья неизменно связаны со снижением энергоемкости технологического процесса, повышением качества основной и попутной продукции, уменьшением углеродного следа и количества складированных твердых отходов. В полной мере эти проблемные вопросы являются определяющими для производства глинозема из нефелиновых сиенитов и их близких аналогов, включая ультракалиевые алюмосиликатные породы.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в развитие технологии комплексной переработки небокситового сырья сделан российскими специалистами, в том числе: В.А. Мазелем, В.Д. Пономаревым, Л.П. Ни, В.С. Сажиним, М.Г. Манвеляном, М.Н. Смирновым, Н.И. Ереминым, В.М. Сизяковым, В.Я. Абрамовым, В.И. Захаровым, А.И. Лайнером и Ю.А. Лайнером, Г.З. Насыровым, В.И. Корнеевым, А.И. Алексеевым и другими. Не менее весомым является вклад творческих

коллективов Всероссийского алюминиево-магниевого института (ВАМИ), Института металлургии им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), МИСИС, ИХТРЭМС КНЦ РАН, Пикалевского глиноземного завода, Ачинского глиноземного комбината и целого ряда других исследовательских и производственных организаций. Заметное место в этом ряду занимают исследования зарегистрированной научной школы «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II под руководством профессора Сизякова В.М., определившие пути дальнейшего повышения эффективности переработки нефелиновых руд и концентратов с получением новых видов попутной продукции. В то же время существенные изменения в сырьевой базе, возникновение новых вызовов, связанных с уменьшением углеродного следа, гармонизацией количества основной и попутной продукции, нуждаются в дальнейшей теоретической и технологической проработке.

Диссертационная работа выполнена на экспериментальной базе Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», Научного центра «Геомеханики и проблем горного производства» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, при поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018 и содействии Международного центра компетенций в горнотехническом образовании под эгидой ЮНЕСКО по проекту «Наука» (г. Санкт-Петербург, Россия).

Объект исследования – технология комплексной переработки нефелинового сырья с получением глинозема и попутной продукции.

Предмет исследования – синтез гидрокарбоалюминатов кальция и рециклинг известкового компонента при комплексной переработке нефелиновых руд и концентратов.

Цель работы – разработка научно обоснованных технологических решений для синтеза гидрокарбоалюминатов кальция и рециклинга известкового компонента с эквивалентной заменой природного известняка в технологическом процессе производства глинозёма из нефелинового сырья, обеспечивающей

уменьшение выхода нефелинового шлама и снижение эмиссии углекислого газа с получением продукции требуемого качества.

Идея заключается в концепции получения оборотного известкового компонента требуемого качества при переработке нефелинового шлама, удовлетворяющего требованиям его использования в технологических процессах производства глинозема из нефелинового сырья, включая приготовление сырьевых смесей и шихт, синтез ГКАК и др.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих **задач**:

1. Анализ мировой практики производства глинозема из низкокачественного алюминийсодержащего сырья и путей повышения его эффективности, включая использование сырья с повышенным содержанием калия, гармонизацию соотношения основной и попутной продукции, уменьшение углеродного следа технологического процесса, снижение удельного расхода известняка и выхода отвального шлама.

2. Анализ теоретической обеспеченности процесса регенерации компонентов нефелинового шлама, путей использования оборотного известкового компонента и снижения углеродного следа в технологическом процессе производства глинозема из нефелинового сырья и его аналогов.

3. Научно-методическое обеспечение и экспериментальное исследование закономерностей формирования структуры и состава гидрокарбоалюминатов кальция в зависимости от природы щелочных металлов в алюминатном растворе.

4. Теоретическое обоснование, методическое обеспечение и экспериментальное исследование эффективности замещения природного известняка регенерированным известковым компонентом на перделе приготовления известняково-нефелиновой шихты и сырьевой портландцементной смеси.

5. Экспериментальное исследование путей повышения эффективности разделения силикатного и известкового компонентов в составе продуктов

конверсии нефелинового шлама на основе осаждения двойного карбоната натрия и кальция ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

6. Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки нефелиновых руд и концентратов, обеспечивающей регенерацию и рециклинг известкового компонента, снижение углеродного следа технологического процесса, гармонизацию соотношения основной и попутной продукции.

Научная новизна

1. Установлено аддитивное изменение показателей синтеза гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) в щелочных алюминатных растворах по степени конверсии оксида кальция в ГКАК и его выходу, содержанию ГКАК в осадке и его насыщению по CO_2 в зависимости от соотношения натрия и калия в растворе.

2. Термодинамическими расчетами определена вероятность протекания процесса углекислотной конверсии ортосиликата кальция с образованием известкового и силикатного компонентов независимо от сочетания полиморфных модификаций ортосиликата и карбоната кальция.

3. Установлено долевое распределение потока регенерированного известкового компонента для производства портландцемента и приготовления известняково-нефелиновой шихты глиноземного производства в зависимости от степени углекислотной конверсии нефелинового шлама и его части необходимой для экономически обоснованного производства портландцементного клинкера.

4. Экспериментально установлена зависимость формирования крупнокристаллического осадка двойного карбоната натрия и кальция (пирссонита) при содовой обработке кальцита в присутствии затравочных кристаллов пирссонита, что даёт многократное увеличение скорости этого процесса.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals по пунктам: п.4.

Термодинамика и кинетика металлургических процессов; п.7 «Рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления»; п.9. Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов; п.19 «Гидрометаллургические процессы и агрегаты».

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Показана результативность синтеза ГКАК в системах глиноземного производства не зависимо от соотношения щелочных металлов в технологических растворах, что создает необходимые предпосылки для его получения при переработке как бесщелочного сырья, так и щелочных алюмосиликатов с повышенным содержанием калия.

2. Предложена оригинальная методика комплексного физико-химического анализа продуктов синтеза ГКАК, позволяющая установить основные показатели его получения, стехиометрию и степень насыщения по CO_2 , что позволило разработать и зарегистрировать программу для расчета химического и вещественного состава твердых растворов на основе алюминатов щелочноземельных металлов (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024682672, Приложение А).

3. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность повторного использования регенерированного известкового компонента в производстве глинозема и портландцемента с эквивалентной заменой природного известняка в составе сырьевых смесей и шихт, что позволяет гармонизировать соотношение основной и попутной продукции, обеспечивает соответствующее снижение эмиссии углекислого газа при переработке нефелинового сырья (патент на изобретение № 2865057, Приложение Б).

4. Получили развитие фундаментальные основы разделения по крупности силикатного и известкового компонента на основе формирования крупнокристаллического осадка пиррсонита, ускоренное образование которого обеспечивается введением установленного количества затравочного материала.

5. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при подготовке специалистов по направлению «Металлургия» и «Технология неорганических веществ».

6. Результаты исследования позволяют сократить расход известняка, уменьшить выход нефелинового шлама и отведение земель для его складирования, что подтверждается актом об использовании результатов диссертации в деятельности ООО «ЭКО-Инжиниринг» от 01.06.2026 (Приложение В).

Методология и методы исследований

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследования, включая термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов. Исследование технологических материалов и продуктов выполнялось с применением известных отраслевых методик, а также высокотехнологичных методов лазерного микроанализа частиц, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного и термического анализа, оптической и электронной микроскопии. При выполнении экспериментальных исследований применялось физическое моделирование технологических процессов и систем. На отдельных этапах обработки данных использованы стандартные и специализированные программные пакеты.

Положения, выносимые на защиту

1. Показатели синтеза гидрокарбоалюминатов кальция с высокой степенью насыщения по содержанию CO_2 имеют аддитивную зависимость от природы катиона щелочного металла в алюминатном растворе, установление которой возможно с использованием оригинальной методики комплексного физико-химического анализа продуктов взаимодействия алюминатного раствора и известкового компонента.

2. Получение обратного известкового компонента требуемого качества и его рециклинг в технологическом процессе переработки нефелинового сырья обеспечивается гидрохимической обработкой нефелинового шлама с

достижением степени конверсии ортосиликата кальция в его составе не менее 90 %, последующим разделением компонентов силикатно-карбонатного шлама на основе эффективной кристаллизации пиррсонита.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития производства глинозема, ранее выполненным исследованиям и разработкам, а также доказываемая с позиций современной теории металлургических процессов и практики осуществления аналогичных процессов, статистической значимостью факторов, использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки данных.

Апробация результатов диссертации проведена на 6 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных. За последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных: XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (16-20 мая 2022, г. Санкт-Петербург); VIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых и студентов (24-25 мая 2022, г. Донецк); XII Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы» (09-13 сентября 2024, г. Красноярск); Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (21-25 октября 2024, г. Санкт-Петербург); III Международная научно-практическая конференция «Современные технологии производства цветных металлов» (23-24 мая 2025, г. Екатеринбург); XXI Всероссийская конференция-конкурс проектов студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (6-10 апреля 2026, г. Санкт-Петербург).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе сырьевой базы и технологических процессов переработки низкосортного алюминиевого сырья; физико-химическом обосновании предполагаемых технических решений; организации и проведении экспериментальных исследований, включая выбор, разработку и практическое

применение известных и оригинальных методов исследования; обобщение полученных результатов, а также их апробацию и подготовку материалов к публикации.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 5 печатных работах (пункты списка литературы № 19, 85, 86, 110, 126), в том числе в 3 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено: 1 - Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение А, пункт списка литературы № 52); 1 - Патент на изобретение (Приложение Б, пункт списка литературы № 46).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 136 наименований, и 3 приложений. Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 30 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам кафедры металлургии и факультета переработки минерального сырья, НЦ «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», НЦ «Геомеханики и проблем горного производства» и ЦКП Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

Производство первичного алюминия представляет собой одну из фундаментальных основ базовых отраслей промышленности и обеспечивает устойчивое развитие любой национальной экономики, что послужило международному признанию такого показателя как годовое потребление алюминия на душу населения в качестве объективного индикатора уровня индустриального развития страны [19, 105, 106, 128]. В этом отношении Россия входит в тройку ведущих мировых производителей высокочистого алюминия, а объединённая компания «РУСАЛ» занимает лидирующие позиции по объемам получения металла из природных и техногенных ресурсов на глобальном уровне [24]. Современный отечественный металлургический комплекс производит около 4,0 млн. тонн первичного алюминия, 2,8 млн. тонн глинозёма, а также значительное количество попутной продукции, включая гидроксид алюминия неметаллургических сортов, цементные смеси, силикатный кирпич, минеральные удобрения, металлический галлий и ряд других материалов [22, 84]. Наряду с этим основной проблемой, стоящей перед российской алюминиевой промышленностью на фоне стремительного роста мирового потребления алюминия, на сегодняшний день остается обеспечение металлургических предприятий исходным сырьем – глинозёмом, дефицит которого составляет свыше 60% отраслевой потребности в нём. Развитие отечественной глиноземной промышленности ввиду истощения запасов высококачественных алюминийсодержащих руд, характеризующихся относительно низким содержанием балластных примесей, неразрывно связано с вовлечением в технологический процесс альтернативных сырьевых ресурсов, в частности щелочных алюмосиликатов, а также разработкой и усовершенствованием технологий их переработки [79, 80, 87, 104, 117]. Экономическая эффективность освоения природного сырья указанного типа обусловлена высокой комплексностью его использования, достигаемой

посредством производства не только оксида алюминия, но и широкого ряда попутной продукции в рамках единого технологического цикла. В то время как переработка импортного сырья высокого качества способствует повышению себестоимости товарной единицы основной продукции вследствие логистических и валютных издержек, использование высокремнистого алюминиевого сырья обеспечивает экономическую устойчивость и технологическую независимость глинозёмного производства. При этом основные характеристики способа комплексной переработки щелочных алюмосиликатов, включая удельные материальные потоки, хорошо известны, а его высокие технико-экономические показатели являются стимулом для проектирования и создания новых производственных мощностей [31, 51, 58].

1.1 Анализ современных подходов к переработке алюминийсодержащего сырья

В связи с особенностями сырьевой базы, обусловленные повышенным содержанием железа в рудах и концентратах, производство глинозёма в настоящее время преимущественно осуществляется щелочными способами, которые базируются на селективном растворении алюминийсодержащих минералов в среде сильных электролитов и характеризуются простотой аппаратного оформления [2]. В качестве традиционного сырья для получения металлургического оксида алюминия выступают бокситы, широко распространённые горные породы, образование которых в зависимости от генетического типа месторождений связан с формированием латеритной коры либо накоплением продуктов химического и механического выветривания в котлованах различного происхождения [12, 20, 26]. Химический состав алюминийсодержащих руд зависит от минералогической формы бокситов, представленной гиббситом (гидрагиллитом) $\text{Al}(\text{OH})_3$, бёмитом $\gamma\text{-AlOOH}$ или диаспором $\alpha\text{-AlOOH}$, и количества примесных соединений, в частности оксидов и гидроксидов железа, кремния и титана, и нередко колеблется в широких пределах даже в рамках одного месторождения. Наряду с этим природа

минералов в составе бокситовых руд определяет степень «вскрываемости» полезного ископаемого на различных этапах его переработки, которая существенно снижается с усложнением кристаллической структуры и, как следствие, повышением прочностных характеристик в рассмотренном ряду, что оказывает непосредственное влияние на рациональность технологических решений и эффективность извлечения ценного компонента [29]. В этой связи в современном мире существует многообразие технологических схем производства металлургического оксида алюминия, обеспечивающих комплексное использование природных ресурсов: способ Байера (гидрохимический), способ спекания (пирометаллургический), последовательный и параллельный варианты способа Байер-спекание (комбинированный). Выбор перспективной технологии получения глинозёма из бокситов определяется качеством сырья, которое оценивается по величине кремниевого модуля, представляющего собой массовое отношение содержания оксида алюминия к кремнезему в руде. При условии, что показатель кремниевого модуля составляет более семи единиц, то экономически предпочтительна переработка бокситов по способу Байера, в противном случае целесообразно использование способа спекания или комбинированных технологических схем.

В рамках гидрохимического способа производства глинозёма высокая эффективность отделения ценного компонента (Al_2O_3) от содержащихся в руде примесей достигается путем перевода оксида алюминия в растворимую форму, в то время как балластные химические соединения (FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) удаляются из производственного цикла в виде отходов. Извлечение глинозёма из алюминатных растворов, химический состав которых обеспечивает получение на выходе продуктов с заданными технологическими характеристиками, выполняется методом декомпозиции, сущность которого заключается в массовой кристаллизации гидроксида алюминия в области метастабильного состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при участии обратного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в качестве затравочной фазы [16]. В последующем для перевода

гидроксида алюминия в металлургический глинозём полученный твёрдый продукт подвергается кальцинирующему обжигу в трубчатых вращающихся печах в температурном интервале 1150-1200°C.

Ввиду повышенного содержания примеси кремнезема в низкокачественных бокситах технологическая схема пирометаллургического способа получения глинозёма, в отличие от способа Байера, включает стадию высокотемпературной обработки трехкомпонентной шихты, состоящей из алюминиевого сырья, соды и известняка, режимные показатели которой обеспечивают формирование ряда соединений системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с различными физико-химическими свойствами [29]. Этот подход при выщелачивании спечённого продукта обеспечивает максимальную полноту извлечения оксида алюминия в жидкую фазу, а также концентрирование основного количества кремнезема в форме малорастворимого ортосиликата кальция в многотоннажном отходе глинозёмного производства. В то же время в ходе рассматриваемого процесса осуществляется частичное разложение двухкальциевого силиката под воздействием гидроксид-ионов щелочно-алюминатного раствора, что вызывает метастабильное насыщение алюминатного раствора кремнезёмом и обуславливает относительно высокую концентрацию балластной примеси в нём. В этой связи полученный алюминатный раствор направляется на двухстадийное обескремнивание, где на каждом этапе и при заданных технологических параметрах протекают реакции осаждения кремнезёма в составе сложных алюмосиликатов, что обеспечивает высокую полноту очистки жидкой фазы от SiO_2 и, следовательно, повышение кремниевого модуля раствора с 30-50 до 1200-1500. В целях выделения крупнокристаллического гидроксида алюминия реализуется процесс карбонизации щелочно-алюминатного раствора, основанный на пропускании через него в установленном режиме газовой смеси с содержанием углекислого газа на уровне 12-14%. Последующая высокотемпературная обработка образовавшейся кристаллической фазы обеспечивает получение товарного глинозёма с заданными физико-химическими характеристиками,

который ввиду многостадийности производственного цикла отличается повышенной себестоимостью в сравнении с металлургическим оксидом алюминия, произведенным по способу Байера.

Стоит отметить, что переработка сырьевых ресурсов по неправильно выбранной технологической схеме, на примере применения способа Байера для извлечения глинозёма из высококремнистых бокситовых руд, способствует увеличению расхода щёлочи на стадии выщелачивания. Это обусловлено созданием в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ благоприятных условий для связывания присутствующих в щелочном растворе гидроксокомплексов кремния в малорастворимое соединение – гидроалюмосиликат натрия (ГАСН), что приводит к значительным безвозвратным потерям алюминия.

В настоящее время посредством переработки гиббситовых бокситов гидрохимическим способом в мире ежегодно выпускается примерно 129,60 млн. тонн металлургического оксида алюминия, что составляет более 90 % от суммарной производственной мощности действующих глинозёмных комбинатов [77, 78, 109]. Как известно, природные минеральные ресурсы различного геологического происхождения распределены по земной коре достаточно неравномерно, что является определяющим фактором развития в одних странах привилегированного, а в других – невыгодного экономического положения. В частности, текущее состояние отечественной сырьевой базы бокситов составляет около 1,35 млрд. тонн, что, несмотря на географические масштабы страны, обеспечивает России лишь одиннадцатую позицию среди международных лидеров по объемам разрабатываемых и подготавливаемых к освоению запасов данного полезного ископаемого [24]. Наряду с этим, запасы высококачественных бокситовых руд на территории Российской Федерации и её континентальном шельфе ограничены и представлены трудно вскрываемыми породами бёмитового и диаспор-бёмитового минералогического состава, локализованные преимущественно в Свердловской области и Северо-Западном федеральном округе, рисунок 1.1. В этой связи максимальная эффективность переработки таких бокситовых руд, в отличие от гиббситовых, на которых

главным образом базируются зарубежные глинозёмные предприятия, достигается посредством корректировки режимных параметров их гидрохимической обработки, обеспечивающих высокую полноту перевода оксида алюминия в щелочной раствор. Интенсификация процесса вскрытия моногидратных бокситов также достигается за счёт введения обожжённой извести на стадии выщелачивания, что предотвращает образование пассивирующей пленки гидроалюмосиликата натрия на поверхности зерен алюминийсодержащих минералов и тем самым исключает диффузионное торможение процесса [2].



Рисунок 1.1 – Основные месторождения бокситов и распределение их запасов по субъектам Российской Федерации, млн. тонн [24]

В современном мире производство глинозёма из отечественных бокситов осуществляется параллельным вариантом комбинированного способа Байер-спекания, который обеспечивает целесообразную переработку залегающих в пределах одного месторождения высококачественных и низкокачественных горных пород и реализуется на Богословском и Уральском алюминиевых заводах [2, 29]. Технологическая схема переработки алюминийсодержащего сырья комбинированным щелочным способом представлена на рисунке 1.2 и

сочетает в себе достоинства гидрохимического и спекательного способов. Наряду с этим, соотношение производственных мощностей ветвей Байера и спекания устанавливается количеством моногидрата соды (рыжей соды), образующегося в рамках гидрохимического способа переработки высококачественных бокситов на стадии выпаривания маточного раствора – продукта процесса декомпозиции алюминатных растворов, и необходимого для компенсации потерь каустической щёлочи с твёрдым отходом глинозёмного производства. Регенерация едкой щёлочи происходит посредством высокотемпературной обработки сырьевой смеси, состоящей из алюминийсодержащей руды с повышенным содержанием кремнезёма, известняка и оборотной соды, с последующим выщелачиванием спёка. Основным продуктом спекательной ветви комбинированной технологии производства глинозёма является очищенный от кремнезёма щелочно-алюминатный раствор, который объединяется с раствором ветви Байера. Смесь алюминатных растворов направляется на декомпозицию (выкручивание) с образованием осадочного гидроксида алюминия, подлежащего кальцинации с получением чистого глинозёма, а также маточного раствора, выпаривание которого сопровождается кристаллизацией моногидрата соды (рыжей соды), поступающего в спекательную ветвь для регенерации щелочного компонента, и возвратом концентрированного раствора в гидрохимическую ветвь в передел приготовления шихты в качестве источника едкой щелочи. Такой подход компенсации потерь каустической щелочи в ветви Байера посредством пирометаллургической обработки богатых кремнезёмом алюминиевых руд с реагентами, имеющими относительно низкую стоимость, – оборотной содой и известняком, обеспечивает значительное снижение себестоимости единицы продукции по сравнению с переработкой бокситового сырья различного качества исключительно по байеровскому или спекательному способу.

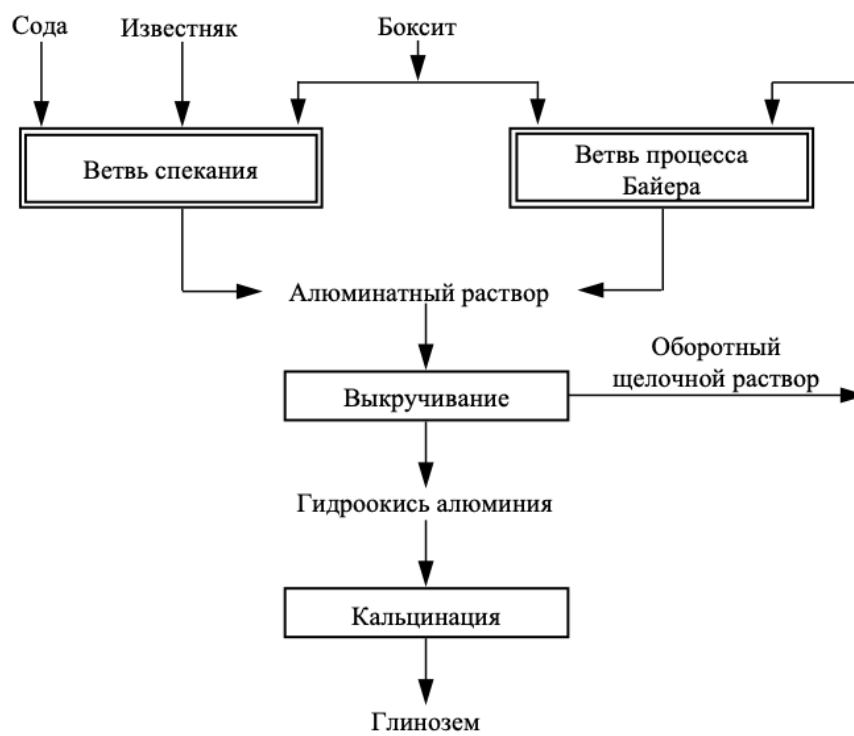


Рисунок 1.2 – Технологическая схема параллельного варианта комбинированного способа Байер-спекания [11]

Потребность отечественной алюминиевой промышленности в металлургическом глинозёме, обусловленная ограниченными запасами высококачественных бокситов и ростом мирового потребления первичного алюминия, привела к необходимости расширения сырьевой базы за счет использования алюмосиликатных пород, в частности нефелиновых руд и концентратов. Ценность указанного природного ресурса как исходного сырья для производства чистого оксида алюминия заключается в повышенном содержании помимо ключевого компонента, также щелочных металлов – натрия и калия, что определяет экономическую целесообразность его комплексной переработки. При значительном количестве кремнезёма (свыше 40%) массовая доля Al_2O_3 в нефелиновых рудах варьируется в широком диапазоне от 12% до 28%, что связано с особенностями кристаллизации щелочного магматического расплава и степенью его дифференциации [6, 27].

Современное состояние минерально-сырьевой базы Российской Федерации по объему балансовых запасов нефелиновых руд составляет около 3,80 млрд. тонн, подавляющая часть которых сосредоточена в апатит-нефелиновых

месторождениях Хибинского горного массива и характеризуется относительно низким содержанием Al_2O_3 , рисунок 1.3. В качестве исходного сырья для производства товарного глинозёма используется нефелиновый концентрат, представляющий собой продукт флотационного обогащения апатит-нефелиновых руд с массовой долей оксида алюминия около 28,50 %, комплексная переработка которых в настоящее время осуществляется на Пикалевском глинозёмном заводе [59]. Кроме того, в распределенном фонде алюмосиликатного сырья с повышенным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов находятся нефелиновые уртиты Кия-Шалтырского месторождения, отличающиеся повышенным содержанием ключевого компонента (около 27,68 % Al_2O_3) и поступающие на Ачинский глинозёмный комбинат для выпуска оксида алюминия высокого качества без предварительного обогащения [123]. Структура алюминиевой промышленности Российской Федерации представлена на рисунке 1.4.



Рисунок 1.3 – Основные месторождения нефелиновых руд и распределение их запасов по субъектам Российской Федерации, млн. тонн [4]



Рисунок 1.4 – Структура алюминиевой промышленности Российской Федерации [24]

В настоящее время технология комплексной переработки нефелинов позволяет ежегодно производить примерно 1,0 млн. тонн металлургического оксида алюминия, что составляет около 40 % от объема производства отечественного глинозёма, и обеспечивает получение значительного количества попутной продукции: соды, поташа, портландцемента и галлия [22]. Технологическая схема производства глинозёма из нефелинового сырья способом спекания приведена на рисунке 1.5.

В связи с особенностями химического состава нефелиновых руд и концентратов технология их комплексной переработки направлена, в первую очередь, на целенаправленное удаление существенной доли кремнезёма из производственного цикла, что достигается путём связывания компонентов нефелино-известняковой шихты в малорастворимый ортосиликат кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и хорошо растворимые в щелочных растворах алюминаты натрия и калия ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Образование указанных соединений происходит при спекании сырьевой смеси, состоящей из щелочного алюмосиликата, известняка и содового раствора, а также соответствующей техническим требованиям по влажности, дисперсности и равномерности распределения в ней компонентов, в трубчатых вращающихся печах при температуре 1250-1300°C [29, 82, 121, 122]. При этом дозировка известняка и содового раствора в глинозёмсодержащую шихту выполняется исходя из элементного состава нефелина для достижения заданных величин известкового и щелочного модулей, что гарантирует высокую

эффективность пирометаллургической обработки природного сырья и максимальный выход оксидов алюминия, натрия и калия из спечённого продукта на последующем этапе технологической схемы [3, 13, 54].

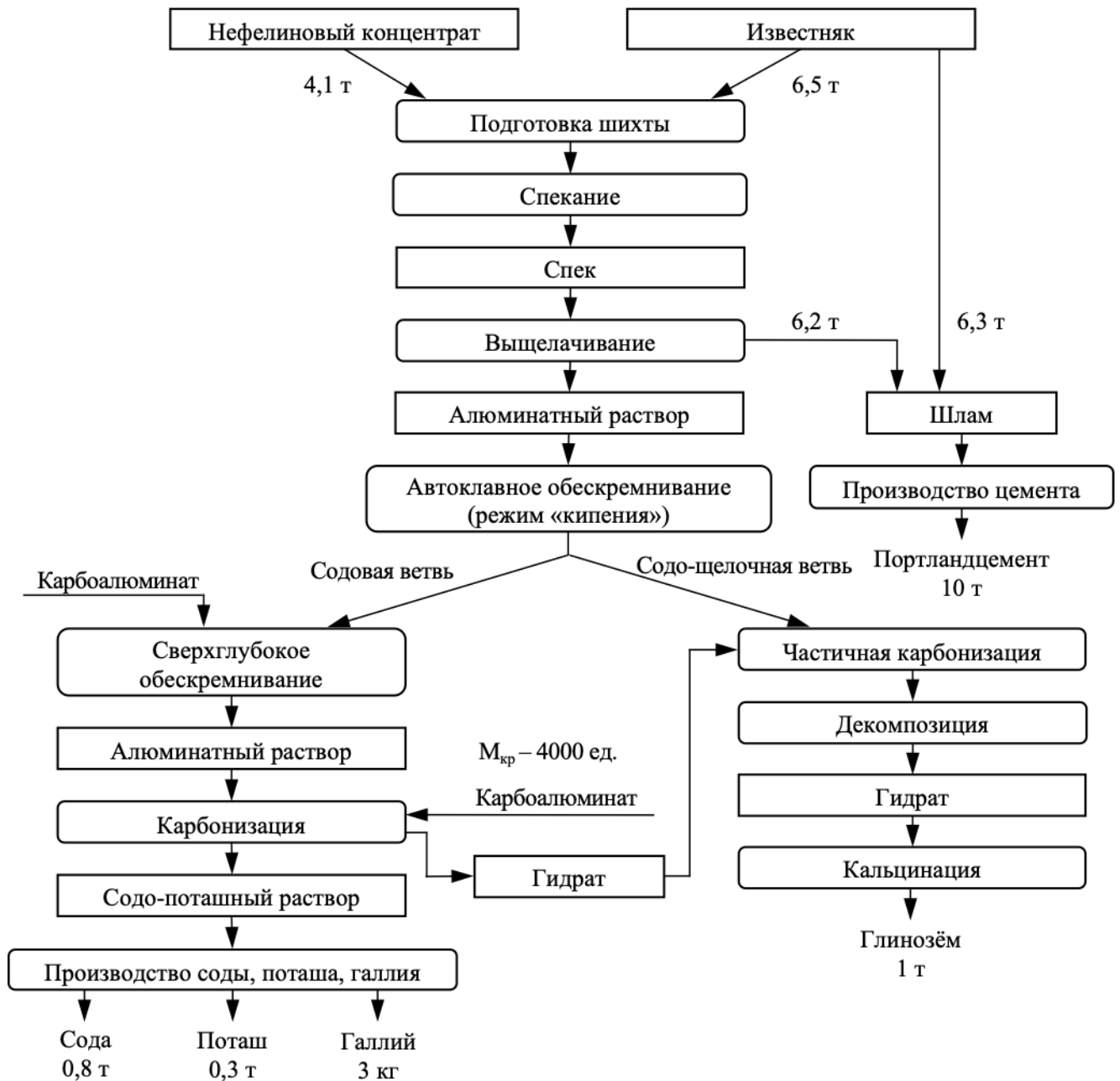


Рисунок 1.5 – Технологическая схема производства глинозёма из нефелинового сырья способом спекания [65]

С целью извлечения полезных компонентов и отделения основного количества примесей полученный алюминатный спёк направляется в мельницы тонкого помола, где, помимо измельчения твёрдого продукта до крупности менее 1 мм, осуществляется его гидрохимическая обработка обратными щелочно-алюминатными растворами [8]. В ходе рассматриваемого процесса происходит

переход образовавшихся при спекании алюминатов щелочных металлов в жидкую фазу, а также концентрирование ортосиликата кальция в отходе глинозёмного производства – нефелиновом шламе, выход которого составляет около 6 тонн на тонну товарного оксида алюминия. Вследствие нерентабельности его переработки примерно 80 % шлама направляется на складирование в специально проектируемые объекты размещения – шламохранилища, а оставшаяся часть используется в производстве строительных и вяжущих материалов. При этом реализуемая технология утилизации нефелинового шлама предусматривает использование значительного количества природного известняка в качестве основного компонента сырьевой смеси, что приводит как к получению экономически необоснованных объёмов портландцемента на тонну производного глинозёма, так и к эмиссии углекислого газа в окружающую среду вследствие диссоциации известняка при высокотемпературной обработке шихты.

Кроме того, процесс выщелачивания нефелинового спека сопровождается частичным разложением $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в щелочной среде, что способствует образованию гидроксида и карбоната кальция, которые при взаимодействии с алюминатными ионами являются источниками потерь ценных компонентов с техногенным отходом, а также хорошо растворимого силиката натрия, что обеспечивает повышение каустического модуля (α_k), представляющего собой молярное отношение $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ к Al_2O_3 , и, как следствие, метастабильной устойчивости алюминатного раствора. Таким образом, в результате гидрохимической обработки алюминатного спека образуется щелочно-алюминатный раствор со следующим составом, г/л: Al_2O_3 – 80-90, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ – 14-16, SiO_2 – 2,5-3,5 при $\alpha_k = 1,5$ [11].

На последующем переделе технологической схемы комплексной переработки нефелинов реализуется процесс двухстадийного осаждения кремнезёма из алюминатных растворов в форме гидроалюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, что гарантирует существенное снижение концентрации вредной примеси SiO_2 и получение товарного глинозёма высокого

качества. Первая стадия обескремнивания проводится в автоклавной установке, где при выдерживании щелочно-алюминатного раствора при $t=150-170^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-2 часа происходят зародышеобразование и рост кристаллической фазы, представленной гидроалюмосиликатом натрия – ГАСН ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,7\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), что обеспечивает снижение концентрации SiO_2 в растворе до 0,15-0,2 г/л [29]. Дальнейшее повышение глубины очистки алюминатных растворов от кремнезёма на данном этапе производства невозможно в связи с достижением равновесной растворимости гидроалюмосиликатов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Продукт первой стадии после отделения осадка и контрольной фильтрации делится на два равных потока, один из которых направляется на сверхглубокое обескремнивание, осуществляемое посредством введения в алюминатный раствор суспензии гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) в качестве обескремнивающего реагента и основанное на изоморфном обмене силикатных и гидроксильных ионов с образованием гидрогранатов кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$), характеризующихся меньшей растворимостью в щелочной среде по сравнению с ГАСН, а другой поступает непосредственно в содо-щелочную ветвь, где подвергается гидролитическому разложению без достижения предела перенасыщения по SiO_2 [4, 47]. В результате второй стадии обескремнивания кремниевый модуль раствора, повышается с 400 до 4000 и более, что обеспечивает извлечение гидроксида алюминия высокой чистоты на последующем этапе технологической схемы. При этом твёрдый продукт процесса карбонизации, проводимого до остаточного содержания Al_2O_3 в алюминатном растворе на уровне 1-3 г/л, не соответствует гранулометрическому составу, требуемому для получения товарного оксида алюминия с заданными физико-химическими характеристиками, вследствие чего направляется в содо-щелочную ветвь как затравочный материал для выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим его прокаливанием до металлургического глинозёма [15].

Оксид алюминия, вырабатываемый по способу комплексной переработки нефелинового сырья, характеризуется высокой себестоимостью, что обусловлено

сложностью и многостадийностью технологического процесса, а также существенными топливными и энергетическими расходами на различных этапах производства. Так, наибольшая доля затрат в структуре себестоимости глинозёма приходится на передел спекания нефелино-известняковой шихты, из которых свыше 70% связаны с потреблением топливно-энергетических ресурсов, направленных на поддержание температурного режима печи, сушку исходной сырьевой смеси и компенсацию теплотерь через футеровку печи [1, 62]. Кроме того, к числу основных проблем данной технологии производства чистого оксида алюминия относятся использование значительного количества природного известняка как на стадии приготовления нефелино-известняковой шихты, так и при утилизации белитового шлама в производстве портландцемента, а также получение экономически необоснованных объемов строительных и вяжущих материалов на тонну товарного глинозёма. В связи с ужесточением международных и национальных норм по регулированию углеродного следа промышленных предприятий в последние годы особую значимость приобрели вопросы сокращения выбросов парниковых газов, обусловленных сжиганием угля и углеводородного топлива на переделе спекания исходной сырьевой смеси, а также углекислого газа, образующегося вследствие термической диссоциации известняка, составляющего значительную часть шихты.

1.2 Перспективные направления развития отечественной глинозёмной промышленности

Экономическая устойчивость и технологическая независимость отечественного глинозёмного производства в условиях истощения запасов высококачественных алюминийсодержащих руд неразрывно связаны с расширением минерально-сырьевой базы. Обязательными условиями рентабельности способа получения металлургического оксида алюминия являются использование природных ресурсов с долей ценного компонента свыше 20-25% и наличие крупных месторождений с низким содержанием неорганических и органических примесей [11, 29]. Наряду с этим в качестве перспективного алюминиевого сырья особый интерес представляют щелочные

алюмосиликатные породы, отличающиеся значительным количеством калия, комплексная переработка которых может быть более целесообразной, чем использование материалов, не содержащих других извлекаемых компонентов помимо глинозёма. К числу таких природных ресурсов относятся синныритовые и ультракалиевые породы, минералогический состав которых представлен преимущественно калиевым полевым шпатом (KAlSi_3O_8) и кальситом (KAlSiO_4), а их вовлечение в существующую производственную базу позволяет одновременно наращивать выпуск металлургического глинозёма, а также калийных удобрений и сопутствующей химической продукции [24, 32]. В то же время переработка указанных видов сырья приводит к плохо предсказуемым изменениям как содержания калия в используемых технологических системах, так и показателей протекающих в них процессов, что существенно затрудняет переход к интенсивным производственным технологиям и возможность эффективного использования природного сырья данного типа в металлургическом комплексе.

1.3 Выводы по Главе 1

Анализ текущего состояния и перспектив развития технологий комплексной переработки щелочного алюмосиликатного сырья на глинозём и попутную продукцию позволяет сделать следующие выводы:

1. Развитие отечественной глиноземной промышленности в условиях истощения запасов высококачественных алюминийсодержащих руд неразрывно связано с вовлечением в технологический процесс альтернативных сырьевых ресурсов, в частности щелочных алюмосиликатов, а также разработкой и усовершенствованием технологий их комплексной переработки;

2. Основные проблемы способа переработки нефелиновых руд и концентратов на глинозём заключаются в сохранении достаточно высокой потребности технологического процесса в использовании природного известняка как на стадии приготовления нефелино-известняковой шихты, так и при утилизации белитового шлама в производстве портландцемента, в получении экономически необоснованных объёмов строительных и вяжущих материалов на

тонну товарного оксида алюминия, а также в ограниченности долгосрочного использования такой технологии вследствие накопления в шламохранилищах невостребованного количества отхода и его ежегодного прироста;

3. Переработка высококремнистого алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия приводит к плохо предсказуемым изменениям как содержания калия в используемых технологических системах, так и показателей протекающих в них процессов, что существенно затрудняет переход к интенсивным производственным технологиям и возможность эффективного использования природного сырья данного типа в металлургическом комплексе.

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Ключевым моментом спекательной технологии переработки нефелинового сырья является крупномасштабное использование известковых компонентов, необходимых для связывания кремнезёма и его отделения от алюминия, для формирования алитового состава портландцементного клинкера, для каустификации соды и глубокого обескремнивания алюминатных растворов [110]. В этой связи особое значение приобретает качество известковых материалов, возможность их повторного применения в указанных технологических сферах и решение связанных с этими процессами задач.

2.1 Синтез, свойства и применение гидрокарбоалюминатов кальция

Качество металлургического глинозёма, полученного при переработке щелочных алюмосиликатов сложного химического и минералогического состава способом спекания, напрямую определяется полнотой разделения несовместимых в производстве первичного алюминия таких химических элементов, как $Al(III)$ и $Si(IV)$. Ввиду повышенной остаточной концентрации ионов кремния в щелочных алюминатных растворах после автоклавной обработки на уровне 0,15-0,2 г/л в пересчёте на SiO_2 [29], селективное выделение указанных компонентов осуществляется на стадии сверхглубокого обескремнивания с применением метастабильных композиционных материалов, сочетающих в себе функции ионообменников, коагулянтов и химически активных реагентов. В наибольшей степени представленными характеристиками обладают твёрдые растворы на основе сложных алюминатов кальция, формирование которых в щелочной среде является инновационной технологией, разработанной профессором кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II В.М. Сизяковым и его учениками [57, 60]. Подходы к кристаллизации гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) в среде сильных электролитов на десятилетия определили пути дальнейших исследований по повышению эффективности переработки низкокачественного алюмосиликатного сырья,

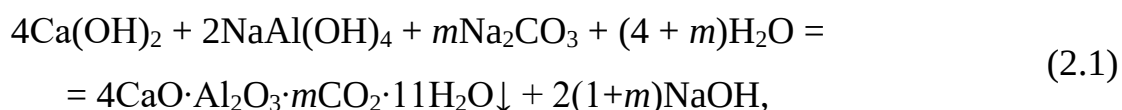
улучшению качества глинозёма, содопродуктов, портландцемента и другой попутной продукции, а также расширению её ассортимента.

Ключевые принципы данной технологии заключаются в установлении режимных параметров синтеза твёрдых растворов карбоалюминатного ряда в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и её близких аналогах, обладающих как высокой химической активностью по отношению к ионам примесных соединений, так и повышенной метастабильной устойчивостью в реакционной среде [120]. При этом сложные алюминаты и гидроалюминаты кальция типа $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_4\text{АН}_x$), а также их производные, в частности гидрокарбоалюминат состава $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot m\text{CO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, широко известны и традиционно применяются в производстве цемента, где выступают структурообразующими фазами вяжущих материалов [67, 103, 129]. Наряду с этим область термодинамической стабильности указанных соединений с характерной гексагональной кристаллической решёткой в водной среде ограничена температурным пределом в $20\text{ }^\circ\text{C}$, а относительно низкая скорость их зародышеобразования и роста предопределяет значительную продолжительность синтеза до нескольких месяцев. Снижение метастабильной устойчивости твёрдых растворов карбоалюминатного ряда в условиях выхода за пределы режимных параметров существования инициирует необратимую полиморфную трансформацию исходной структуры в кубический трёхкальциевый гидроалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_3\text{АН}_6$) с минимальным уровнем свободной энергии и, как следствие, исключает возможность их применения в глинозёмной промышленности [98, 107, 108].

Преодоление зафиксированных кинетических и термодинамических ограничений было достигнуто посредством проведения процесса кристаллизации сложных алюмокарбонатов кальция в среде сильных электролитов – алюминатных растворах, что позволило сократить длительность фазообразования до 40-60 минут [41, 44]. В отличие от осаждения в водной среде, формирование ГКАК в системах глинозёмного производства характеризуется не только кратным ускорением гетерогенного взаимодействия, но и высокой химической и гранулометрической однородностью полученных осадков. Промышленная реализация синтеза гидрокарбоалюминатов осуществляется с применением высокодисперсного

известкового реагента (известкового молока) в сочетании с температурным, временным и концентрационным режимами процесса, что позволяет получить технологически устойчивый материал высокой активности в отношении осаждения гидрогранатов кальция [34]. Кинетические параметры образования твёрдых растворов карбоалюминатного ряда задаются рабочим интервалом 20-100 °С, содержанием $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ до 300 г/л и величиной каустического модуля $\alpha_\text{к}=1,5 - 33,0$ [58], причем период существования синтетического ГКАК обратно пропорционален показателю нагрева реакционной среды и варьируется от 1 минуты до 12-16 часов.

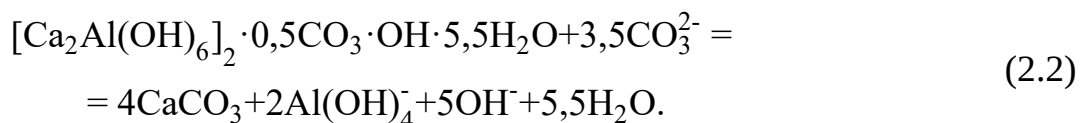
Указанный способ получения гидрокарбоалюмината кальция относится к обжиговым методам синтеза, химизм которого в общем виде описывается уравнением (2.1) [58, 60]:



где m – степень насыщения сложного гидроалюмината кальция карбонат-анионами.

Протекание реакции (2.1) сопровождается переносом катионов алюминия из жидкой фазы в структуру образующегося метастабильного соединения, обуславливая изоморфное замещение гидроксильных групп карбонат-анионами CO_3^{2-} . При этом степень насыщения ГКАК варьируется в диапазоне от 0 до 1 на моль Al_2O_3 и стабилизируется на уровне 0,5 при проведении гетерогенного взаимодействия в среде сильных электролитов и температурном интервале 60-70 °С, что обусловлено достижением предельной ёмкости межслоевого пространства кристаллической структуры. Достижение более высоких значений параметра m (до 0,85) обеспечивается приращением базисного межплоскостного расстояния целевой фазы за счёт двукратного повышения концентрации карбонат-анионов в алюминатном растворе и одновременного увеличения продолжительности изотермической выдержки до 120 мин [60]. Полученные в данных технологических режимах твёрдые растворы карбоалюминатного ряда сохраняют метастабильную устойчивость в течение трёх часов, причём перегрев

реакционной системы выше 80 °С в сочетании с избыточным содержанием CO_3^{2-} смещает термодинамическое равновесие процесса в сторону деструкции ГКАК с образованием CaCO_3 согласно уравнению (2.2) [124]:



Последующее охлаждение образовавшейся в результате взаимодействия (2.2) пульпы инициирует обратную рекристаллизацию сложных карбоалюминатов, подтверждая тем самым термодинамическую обратимость химической реакции. Наряду с температурным режимом и концентрацией карбонат-анионов в алюминатном растворе, на метастабильную область устойчивости гидрокарбоалюминатов существенное влияние оказывает каустический модуль (α_k) исходной жидкой фазы, рост которого способствует увеличению периода стабильности образовавшегося вещества при одновременном снижении скорости его формирования. На основании выявленных физико-химических закономерностей, представленных на рисунке 2.1, технологические параметры обжигового синтеза ГКАК, применяемые в отечественной глиноземной промышленности, характеризуются поддержанием температуры 70 °С при продолжительности обработки 60 мин и $\alpha_k=1,5$, что обеспечивает получение целевого продукта со степенью насыщения 0,5 и сохранение его фазовой стабильности в течение четырёх часов без риска разрушения структуры [55].

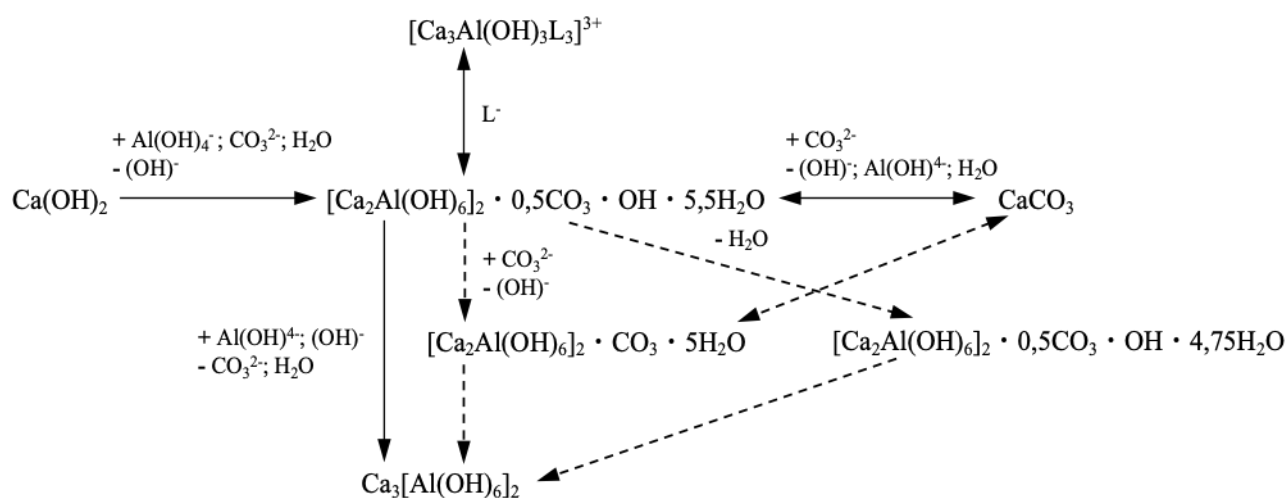
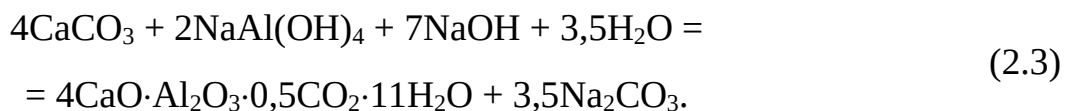
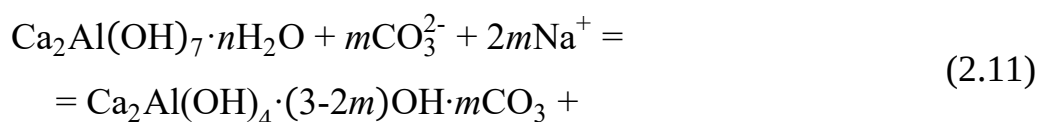
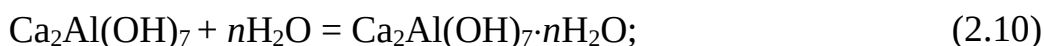
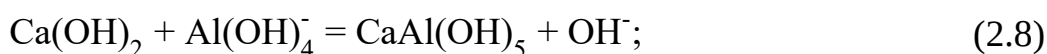


Рисунок 2.1 – Схема фазовых превращений сложных карбоалюминатов кальция в зависимости от параметров реакционной среды [114]

Альтернативой методу получения твёрдых растворов карбоалюминатного ряда с применением известкового молока в качестве исходного кальцийсодержащего компонента выступает безобжиговый способ, который основан на гетерогенном взаимодействии карбоната кальция со щелочным алюминатным раствором согласно уравнению (2.3):



Ввиду относительно высокой сложности и многостадийности процесса, механизм его протекания, при условии реализации элементарных стадий не выше второго порядка, может быть представлен системой последовательных химических реакций (2.4) – (2.11) [17, 58]:



Сравнительный анализ структурно-морфологических особенностей образцов гидрокарбоалюминатов кальция, полученных в системах глинозёмного производства на основе различных способов их кристаллизации, позволяет выявить существенные отличия в габитусе индивидов и, как следствие, в величине удельной поверхности твёрдого продукта, рисунок 2.2. Так, алюмокарбонат кальция, синтезированный посредством взаимодействия щелочного алюминатного раствора с карбонатом кальция (рисунок 2.2, б), характеризуется развитой микропористой структурой целевой фазы и реакционной разрыхленностью материала с удельной поверхностью на уровне 60 м²/г. В свою очередь, полученный обжиговым способом ГКАК (рисунок 2.2, а)

отличается более высокой мономинеральностью и выраженной морфологической упорядоченностью, что предопределяет формирование обособленных индивидов с гексагональным габитусом и удельной поверхностью около $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, повышенная дисперсность сложных алюмокарбонатов на основе CaCO_3 обуславливает их технологическое преимущество применения в качестве обескремнивающего реагента при сверхглубокой очистке щелочного алюминатного раствора от примеси кремнезёма, связываемого в ходе указанного процесса в гидрогранат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, где коэффициент n отражает степень насыщения вещества кремнезёмом и варьируется в диапазоне 0,10-0,25 [55].

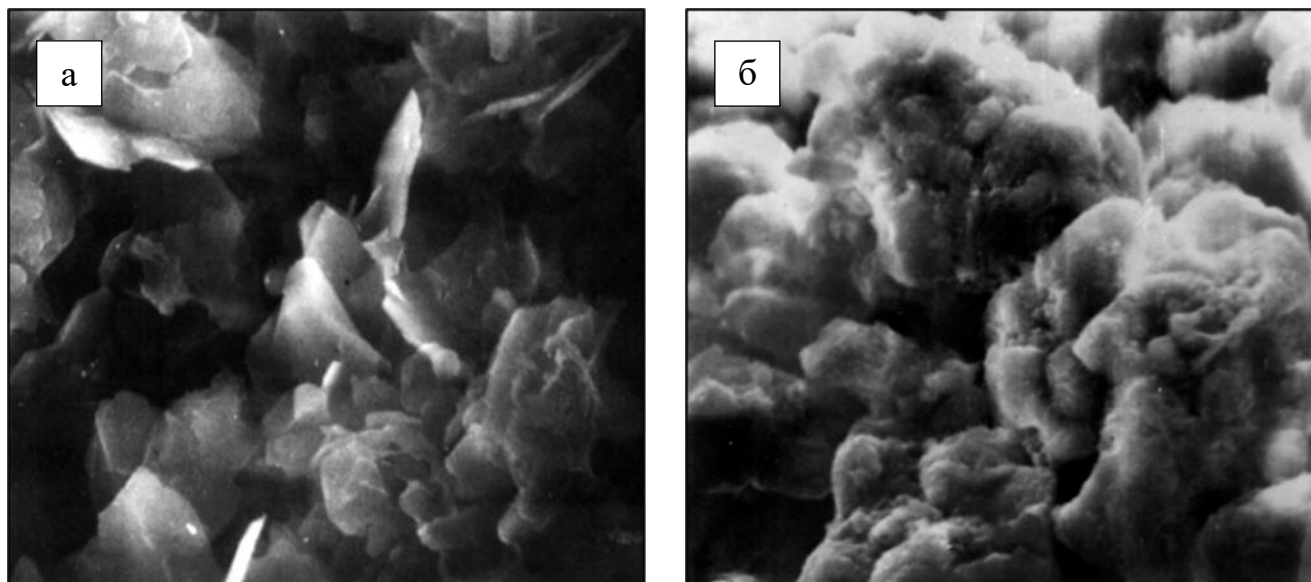


Рисунок 2.2 – Электронные микрофотографии образцов ГКАК, полученных обжиговым (а) и безобжиговым (б) способами [55]

Указанное гетерогенное взаимодействие, базирующееся на изоморфном обмене силикатных ионов и гидроксильных групп по схеме $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow 4(\text{OH})^-$ и сопровождающееся образованием гидрограната, носит комплексный характер и может быть описано многостадийным механизмом, представленным на рисунке 2.3. В соответствии с концепцией академика Н.В. Белова о кристаллизации твёрдых веществ из растворов, на начальных этапах данного процесса инициируется гидролитическое разложение гидрокарбоалюминатов кальция в диффузионном пограничном слое, что приводит к формированию промежуточного гидроксокомплекса $[\text{Al}_x\text{Ca}_y(\text{OH})_z]^{n+}$, имеющего пространственную конфигурацию,

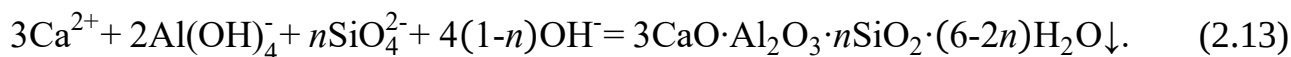
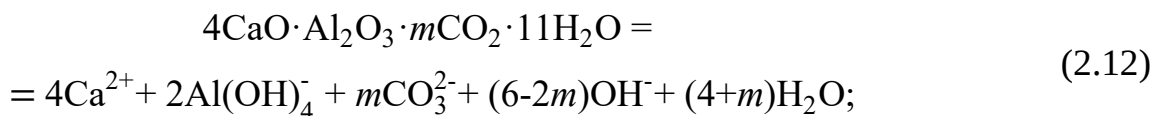
подобную трёхкальцевому алюминату (C_3AH_6), и выступающего в качестве квазизародыша для осаждения гидрограната [10]. Далее в ходе индукционного периода осуществляется перестройка метастабильной гексагональной кристаллической решётки ГКАК в устойчивую кубическую модификацию, которая протекает при достижении критической концентрации ионов кальция в реакционной системе и сопровождается существенным увеличением скорости нуклеации в присутствии кремнезёма. Наряду с этим длительность латентной стадии находится в обратно пропорциональной зависимости от молярного отношения CaO/SiO_2 и температурного режима, что предопределяет переход к массовому формированию $C_3AS_nH_{6-2n}$. В условиях соизмеримости скоростей образования C_3AH_6 и изоморфного обмена вида $[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow 4(OH)^-$ реализуется структурное закрепление силикатной группы в тетраэдрических позициях элементарной ячейки, определяющее стехиометрический состав и термодинамическую устойчивость образующейся гидрогранатовой фазы.



Рисунок 2.3 – Механизм формирования гидрогранатов кальция в алюминатно-силикатных растворах на основе ГКАК [60]

Химизм процесса сверхглубокого обескремнивания щелочных алюминатных растворов при комплексной переработке нефелинового сырья может быть представлен последовательными стадиями деструктивного гидролитического

разложения исходной гексагональной матрицы ГКАК и последующего ионного взаимодействия в пограничном диффузионном слое с осаждением $C_3AS_nH_{6-2n}$ по уравнениям (2.12) и (2.13):



Протекание химических реакций (2.12) и (2.13) обеспечивает практически полное осаждение растворенного диоксида кремния в форме малорастворимого кристаллического вещества, что обуславливает получение щелочных алюминатных растворов с остаточным содержанием данной примеси на уровне 0,015 – 0,02 г/л и значением кремниевого модуля более 4000 единиц.

Промышленная реализация синтеза гидрокарбоалюмината кальция при комплексной переработке нефелиновых руд и концентратов на глинозём и попутную продукцию предопределяет необходимость верификации физико-химических закономерностей их кристаллизации применительно к такому перспективному природному ресурсу, как бесщелочные алюмосиликаты и ультракалиевые полевошпатовые породы. В этой связи теоретические основы процесса формирования твёрдых растворов карбоалюминатного ряда неразрывно связаны с установлением влияния природы и соотношения катионов щелочных металлов на физико-химические характеристики реакционной среды. Несмотря на принадлежность натрия и калия к одной группе Периодической системы, различия в их ионных радиусах и, как следствие, энергиях гидратации с ростом атомной массы элемента обуславливают существенную зависимость плотности и вязкости алюминатных растворов от температурного режима [95, 97, 133]. Так, разность значений вязкости жидких фаз для модельных систем $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ глинозёмного производства в сопоставимых технологических условиях достигает максимума в области низких температур, не превышающих 25 °С, и практически полностью нивелируется при нагреве реакционной среды свыше 75 °С вследствие снижения интенсивности ион-молекулярного взаимодействия катионов натрия с растворителем. В то же время достижение предельной растворимости

оксида алюминия в соответствующих алюминатных растворах при равных значениях каустического модуля приводит к изменению их ионной структуры и установлению незначительного расхождения плотностей, что, на фоне зафиксированных ранее существенных различий в реологических характеристиках жидкой фазы, подтверждает доминирующую роль катионов натрия в сольватационном уплотнении системы. Наряду с этим математическая аппроксимация предельной растворимости Al_2O_3 в синтетических щелочных растворах с различной природой катиона при температуре 60 °С, представленная на рисунке 2.4, свидетельствует о расширении области гомогенизации калиевой системы глинозёмного производства по сравнению с натриевой во всем исследованном интервале концентраций.

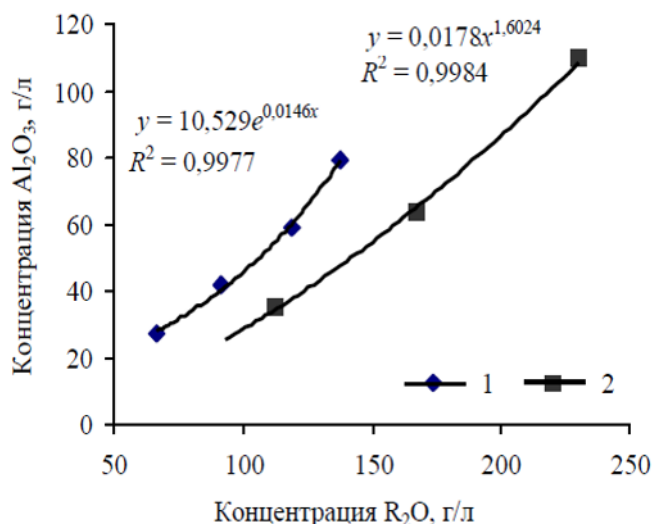


Рисунок 2.4 – Зависимость растворимости Al_2O_3 от концентрации щелочных компонентов R_2O в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 60 °С [14]

Физико-химические особенности твёрдых растворов на основе сложных алюминатов щелочноземельных металлов определяют их применение не только при производстве чистого глинозёма и попутной продукции из нефелиновых руд и концентратов, но и в различных отраслях промышленности, представленных на рисунке 2.5. В частности, развитая удельная поверхность и относительно высокая сорбционная активность сложных алюмокарбонатов определяют их использование в качестве адсорбирующего реагента в технологическом цикле получения товарного оксида алюминия по способу Байера, обеспечивая достижение степени очистки алюминатных растворов от органических

примесей более 70 % [118]. Наряду с этим возможно применение ГКАК в процессе глубокого осаждения катионов тяжелых металлов из сточных вод металлургического комплекса, что обеспечивает достижение большей степени очистки жидкой фазы по сравнению с традиционным коагулянт – сульфатом алюминия [119]. При этом введение твёрдых растворов карбоалюминатного ряда в качестве активного компонента вяжущих систем обуславливает направленное модифицирование структуры цементного камня, предопределяя существенное повышение его физико-химических и эксплуатационных характеристик [93, 113].

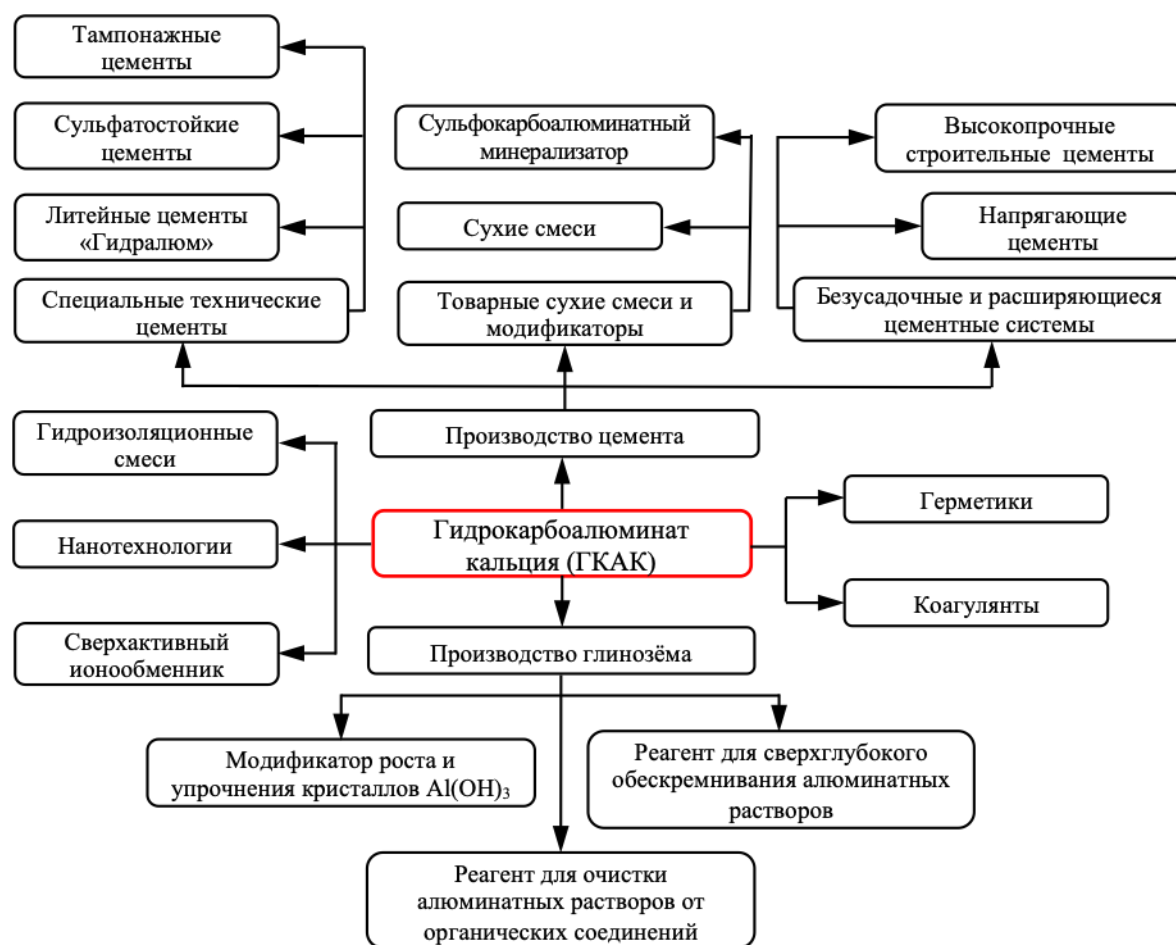


Рисунок 2.5 – Основные направления применения гидрокарбоалюминатов кальция в различных отраслях промышленности [63]

Таким образом, существующая научная база по формированию твёрдых растворов на основе сложных алюминатов, частным случаем которых является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК), предопределяет возможность получения функциональных материалов с новыми оригинальными, представляющими промышленный интерес свойствами в зависимости от природы и соотношения

катионов щелочных металлов в реакционной среде. В перспективе применение алюмокарбонатов кальция в системах глинозёмного производства и их близких аналогов позволит решить технологические задачи глубокой очистки алюминатных растворов и сточных вод от взвешенных частиц и примесей, получения вяжущих композиций специального назначения, повышения эффективности процесса конверсионной обработки силикатно-кальциевого шлама, разделения соды и поташа в составе технологических растворов.

2.2 Теоретические и технологические основы регенерации и рециклинга известкового компонента при комплексной переработке нефелинового сырья

Несмотря на решение большого круга научно-технологических задач, обеспечивающих комплексную переработку национальных сырьевых ресурсов и вовлечение заметной доли небокситового минерального сырья в отечественном глинозёмном комплексе, эффективность использования Кольских нефелиновых концентратов и необогащённой уртитовой руды Кия-Шалтырского месторождения предопределяется их генезисом [1, 68, 112]. Так, при всей достаточной близости химико-минералогического состава горных пород указанных геологических объектов, даже в пределах отдельных участков месторождений и рудопроявлений наблюдаются заметные отличия в их вещественных характеристиках [80, 87], что оказывает значительное влияние на технологические режимы извлечения ценных компонентов и приводит к существенным различиям в производственных показателях [59, 84]. В полной мере это справедливо и в отношении зарубежных щелочных алюмосиликатов, интерес к промышленному освоению которых связан с изысканием национального алюминийсодержащего сырья и возможностью реализации собственной технической политики в сфере производства глинозёма, алюминия и попутной продукции [80, 87, 105, 111]. Опыт таких исследований позволил установить, что не только абсолютное содержание полезных компонентов, но и величины ряда их молярных отношений в составе сырья определяют его качество, показатели переработки, затраты на вспомогательные материалы и выход конечных продуктов. В целом до настоящего времени сохраняется ряд вопросов, связанных с реализованными в промышленности

способами получения металлургического глинозёма из нефелинов, несмотря на известные подходы и решения для снижения удельных энергетических затрат [25, 69, 76], утилизации крупнотоннажных отходов [21, 30, 100], обеспечения экологической безопасности производства [48, 88, 131], повышения качества и конкурентоспособности товарной продукции [60, 66, 81]. Именно эти вопросы находят отклик в целом ряде альтернативных технологических решений для комплексного использования щелочных алюмосиликатов, в том числе с ещё более низкими показателями качества, которыми характеризуются широко распространённые в природе полевошпатовые породы [7, 45, 82]. На этом фоне к известным задачам повышения эффективности переработки нефелинов добавляются новые, связанные с ужесточением требований по накоплению твёрдых отходов производства и сокращением углеродного следа производственных процессов. Анализ существующих технических решений, направленных на минимизацию удельных затрат, уменьшение выхода печных газов и отвальных продуктов, обуславливает необходимость корректировки состава известняково-нефелиновой шихты, прежде всего путём повышения содержания Al_2O_3 в сырьевой смеси [28], снижения её силикатного модуля, использования альтернативных источников известкового компонента и энергетического сырья.

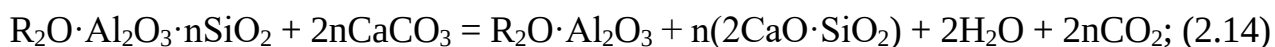
В этой связи известен целый ряд способов переработки щелочных алюмосиликатов в глинозёмном производстве [64], в том числе способ переработки низкокачественных нефелиновых руд [38], сущность которого заключается в добавлении боксита спекательного качества к известняково-нефелиновой шихте в количестве 10 – 20 % от веса смеси щелочных алюмосиликатов различного состава с целью увеличения эффективности использования некондиционных природных ресурсов и сохранения стабильного уровня производства глинозёма. Альтернативное технологическое решение, близкое по своему содержанию к рассмотренному ранее, предусматривает введение в сырьевую смесь от 1 до 50% каолиновых глин в качестве добавки [35], что позволяет повысить извлечение Al_2O_3 из спёков при переработке нефелиновых руд с содержанием Fe_2O_3 около 4,6 %. Сходным по направленности методом является использование отработанного огнеупорного шамотного кирпича, который дозируется в

известняково-нефелиновую шихту в пределах 0,11 – 11 % от массы алюминийсодержащего сырья с целью снижения его расхода и утилизации указанных производственных отходов [37]. Сопоставимым техническим решением является добавка к подлежащей спеканию многокомпонентной смеси золошлаков в количестве от 0,1 до 10 % от массы нефелиновой руды, что обеспечивает сокращение удельного потребления алюмосиликата в составе шихты и вовлечение в промышленный оборот вторичных ресурсов с доизвлечением из них ценных компонентов [42]. С учётом содержания в указанных техногенных отходах CaO на уровне 5 – 6 % можно рассчитывать на частичную компенсацию природного известняка в исходной сырьевой смеси и снижение его расхода. Заметный интерес для улучшения технологических показателей получения глинозёма из щелочных алюмосиликатов представляет обогащение известняково-нефелиновой шихты введением в её состав отвального шлака процесса алюминотермического получения ферротитана в дозировке 0,5 – 25 % от массы алюминийсодержащей руды [39]. Это позволяет повысить извлечение Al_2O_3 из спечённой шихты в раствор, утилизировать отходы производства ферротитана с наибольшим снижением количества отходов комплексной переработки нефелинов с 5,14 до 2,85 т/т производственного глинозёма.

Кроме разработок, связанных с обогащением многокомпонентной сырьевой смеси по содержанию Al_2O_3 , заметный интерес представляют решения, направленные на использование альтернативных источников известкового компонента, что позволяет обратить внимание на способ переработки нефелиновых руд [40], предусматривающий применение бурого угля в качестве топлива. При этом зола от его сгорания содержит не менее 30 масс. % оксида кальция (CaO) и не более 40 масс. % оксида кремния (SiO_2), что обеспечивает снижение расхода природного известняка при приготовлении шихты и использование в качестве энергоносителя более дешёвого ископаемого угля. Другой способ уменьшения потребления карбонатного сырья заключается в добавлении к известняково-нефелиновой шихте промпродукта производства фтористого алюминия, содержащего смесь ангидрита с гипсом, в количестве 0,15 – 0,41 % от массы шихты [36], что позволяет сократить затраты на шихтоподготовку за счёт снижения

расхода известняка и получить дополнительный выход одного из товарных продуктов – сульфата калия [70].

Таким образом, несмотря на значительный вклад отечественных и зарубежных научных школ в развитие технологии комплексной переработки нефелиновых руд и концентратов и повышение показателей эффективности использования указанных минеральных ресурсов, до настоящего времени сохраняется существенная неопределённость в решении вопросов накопления твёрдых техногенных отходов и регулирования углеродного следа промышленных процессов [73], что приобретает особую значимость ввиду ужесточения международных и национальных норм. Так, применительно к способу спекания щелочных алюмосиликатов хорошо известны основные соотношения сырьевых и вспомогательных материалов в составе шихты для обеспечения приемлемых показателей извлечения ценных компонентов исходного сырья (алюминия и щелочных металлов), а также их отделения от наиболее сложной примеси – кремнезёма, поступающего в технологический процесс с сырьём и оборотными материалами. Это позволяет представить приближённую стехиометрию процесса спекания двухкомпонентной шихты по уравнению (2.14) применительно к условному составу щелочного алюмосиликата ($R - Na, K$), а также получению клинкера алитового состава ($3CaO \cdot SiO_2$) при обжиге отвального силикатно-кальциевого шлама ($2CaO \cdot SiO_2$) совместно с дополнительным количеством известняка в соответствии с уравнением (2.15):



где n – молярное соотношение SiO_2 к Al_2O_3 в составе щелочного алюмосиликата.

Представленные уравнения позволяют установить теоретическую зависимость расхода известкового компонента на производство глинозёма (2.14), в том числе с дополнительными затратами карбоната кальция согласно (2.15), и оценить соответствующую эмиссию углекислого газа как функцию молекулярного состава алюмосиликата. Расчёты указанных показателей выполнены в диапазоне от 2 до 6 молей SiO_2 на моль Al_2O_3 и сведены в таблицу 2.1, что соответствует содержанию основных оксидов в минеральном сырье от нефелина до мусковита, а

графическая интерпретация полученных зависимостей приведена на рисунках 2.6 и 2.7.

Таблица 2.1 – Расчётные показатели расхода известкового компонента (CaCO_3) и эмиссии CO_2 на единицу Al_2O_3 в исходном минеральном сырье в зависимости от его силикатного модуля (по данным автора)

№№	Молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в модельном алюмосиликате	Расход известкового компонента (CaCO_3) и эмиссия CO_2 на единицу Al_2O_3 в модельном алюмосиликате			
		По уравнению (2.14)		Суммарно по уравнениям (2.14) и (2.15)	
		Расход CaCO_3 т/т Al_2O_3	Эмиссия CO_2 , т/т Al_2O_3	Расход CaCO_3 т/т Al_2O_3	Эмиссия CO_2 , т/т Al_2O_3
1	2,00	3,92	1,73	5,88	2,59
2	2,50	4,90	2,16	7,35	3,24
3	3,00	5,88	2,59	8,82	3,88
4	3,50	6,86	3,02	10,29	4,53
5	4,00	7,84	3,45	11,76	5,18
6	4,50	8,82	3,88	13,23	5,82
7	5,00	9,80	4,31	14,71	6,47
8	5,50	10,78	4,75	16,17	7,12
9	6,00	11,76	5,18	17,65	7,76

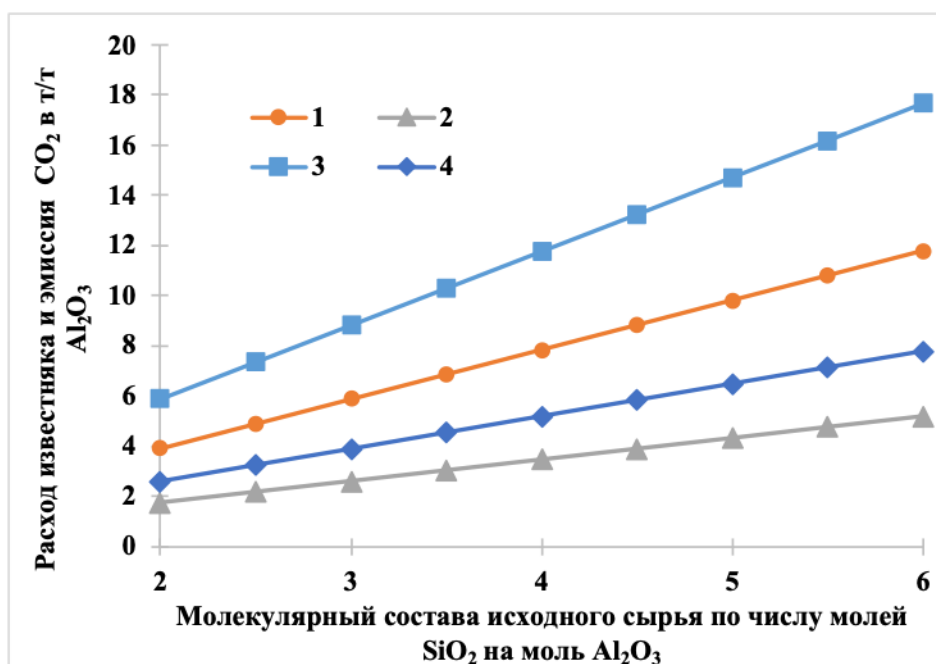


Рисунок 2.6 – Теоретический расход карбоната кальция и соответствующая эмиссия CO_2 в т/т Al_2O_3 в зависимости от молекулярного соотношения SiO_2 к Al_2O_3 в составе исходного сырья согласно уравнениям (2.14) и (2.15): 1, 2 – соответственно расход CaCO_3 и эмиссия CO_2 при спекании известняково-алюмосиликатной шихты; 3, 4 – соответственно расход CaCO_3 и эмиссия CO_2 при производстве клинкера алитового состава (составлено автором)

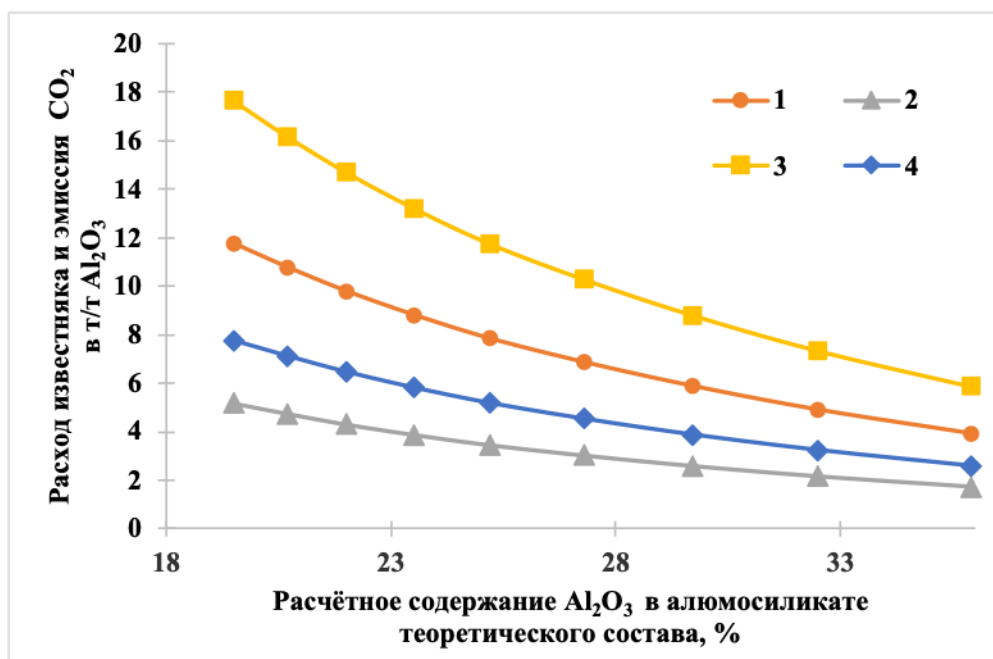


Рисунок 2.7 – Теоретический расход известняка и соответствующая эмиссия CO_2 в т/т Al_2O_3 в зависимости от теоретического содержания Al_2O_3 в составе исходного сырья согласно уравнениям (2.14) и (2.15): 1, 2 – соответственно расход $CaCO_3$ и эмиссия CO_2 при спекании известняково-алюмосиликатной шихты; 3, 4 – соответственно расход $CaCO_3$ и эмиссия CO_2 при производстве клинкера алитового состава (составлено автором)

В этой связи существенный интерес представляет установление влияния алюминийсодержащей добавки с повышенным содержанием Al_2O_3 на изменение расхода природного известняка и выбросы диоксида углерода в процессе спекания известняково-алюмосиликатной шихты, в том числе применительно к высокотемпературной обработке используемых промышленностью нефелиновых руд и концентратов. При этом можно выделить два типа используемых добавок, принципиальное отличие которых связано с наличием или отсутствием в их составе примеси кремнезёма [53]. Технически более благоприятным является вариант введения в шихту высокоглинозёмистого материала, не содержащего кремнезём, что позволяет получить расчётные уравнения (2.16) и (2.17) для определения теоретического состава сырьевой смеси, её силикатного модуля, дозировки карбоната кальция и показателя эмиссии углекислого газа:

$$(Al_2O_3)_{см} = \frac{m_1(Al_2O_3)_{исх} + m_2(Al_2O_3)_{доб}}{m_1 + m_2} \text{ или} \quad (2.16)$$

$$(Al_2O_3)_{см} = \frac{(Al_2O_3)_{исх} + \frac{m_2}{m_1} (Al_2O_3)_{доб}}{1 + \frac{m_2}{m_1}}, \quad (2.17)$$

где $(Al_2O_3)_{см}$, $(Al_2O_3)_{исх}$, $(Al_2O_3)_{доб}$ – соответственно содержание Al_2O_3 в смеси сырьевых компонентов, исходном сырье и алюминийсодержащей добавке;
 m_1 , m_2 – соответственно массы исходного алюминийсодержащего сырья и добавки.

После введения алюминийсодержащей добавки содержание SiO_2 в смеси сырьевых компонентов определяется по уравнению (2.18):

$$(SiO_2)_{см} = \frac{(SiO_2)_{исх}}{1 + \frac{m_2}{m_1}}, \quad (2.18)$$

где $(SiO_2)_{см}$, $(SiO_2)_{исх}$ – соответственно содержание SiO_2 в смеси сырьевых компонентов и исходном сырье.

Совместное решение уравнений (2.16) и (2.18) позволяет вывести математическое выражение силикатного модуля сырьевой смеси (2.19), которое определяется молярным отношением SiO_2 и Al_2O_3 , а также выступает одним из ключевых параметров, характеризующих удельный расход карбоната кальция и сопутствующую эмиссию углекислого газа в ходе спекания известняково-алюмосиликатной шихты и получения алитового клинкера по реакциям (2.14) и (2.15):

$$M_{сил}^{см} = \frac{102}{62} \frac{(SiO_2)_{исх}}{(Al_2O_3)_{исх} + \frac{m_2}{m_1} (Al_2O_3)_{доб}}, \quad (2.19)$$

которая после математических преобразований примет вид уравнения (2.20):

$$M_{сил}^{см} = \frac{M_{сил}^{исх}}{1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{(Al_2O_3)_{доб}}{(Al_2O_3)_{исх}}}, \quad (2.20)$$

где $M_{сил}^{см}$ и $M_{сил}^{исх}$ – соответственно силикатный модуль смеси сырьевых компонентов после введения добавки и исходного алюмосиликатного компонента;
 102 и 60 – молекулярный вес Al_2O_3 и SiO_2 , г/моль.

Из уравнений (2.19) и (2.20) следует, что влияние количества и качества алюминийсодержащей добавки как на снижение силикатного модуля, так и на показатели спекания двухкомпонентной шихты определяется относительным вкладом высокоглинозёмистого материала в обогащение известняково-алюмосиликатной сырьевой смеси по содержанию Al_2O_3 . С учётом фиксированного значения известкового модуля шихты, вытекающего из уравнения (2.14) для высокотемпературной обработки и описываемого зависимостью (2.21), удельный расход карбоната кальция и удельная эмиссия CO_2 определяются по формулам (2.22) и (2.23):

$$\alpha'_{изв} = \frac{V_{CaO}^{см}}{V_{SiO_2}^{см}} = 2,0, \quad (2.21)$$

$$m'_{изв} = \frac{\alpha'_{изв} (SiO_2)_{см}}{(Al_2O_3)_{см} \varepsilon_{Al_2O_3}} \frac{100}{60} = \frac{\alpha'_{изв} 100}{\varepsilon_{Al_2O_3} 102} M_{сил}^{см}, \quad (2.22)$$

$$m'_{угл} = \frac{\alpha'_{изв} 44}{\varepsilon_{Al_2O_3} 102} M_{сил}^{см}, \quad (2.23)$$

где $\alpha'_{изв}$ – известковый модуль смеси сырьевых компонентов по уравнению (2.14);
 $v_{CaO}^{см}$, $v_{SiO_2}^{см}$ – число молей CaO и SiO₂ в известняково-алюмосиликатной шихте;
 $m'_{изв}$, $m'_{угл}$ – удельный расход известняка и удельная эмиссия углекислого газа на единицу полученного Al_2O_3 ;
 $(Al_2O_3)_{см}$ и $(SiO_2)_{см}$ – содержание Al_2O_3 и SiO₂ в смеси сырьевых компонентов;
 $\varepsilon_{Al_2O_3}$ – товарный выход Al_2O_3 из исходного сырья;
102, 100, 60 и 44 – соответственно молекулярный вес Al_2O_3 , CaCO₃, SiO₂ и CO₂.

С учётом дополнительных затрат известкового компонента на процесс формирования клинкера алитового типа, согласно уравнению (2.15), известковый модуль сырьевой смеси описывается выражением (2.24):

$$\alpha''_{изв} = \frac{V_{CaO}^{см}}{V_{SiO_2}^{см}} = 3,0. \quad (2.24)$$

Это позволяет вывести уравнения (2.25) и (2.26), аналогичные формулам (2.22) и (2.23), для определения расхода природного известняка ($m''_{изв}$) и удельной эмиссии диоксида углерода ($m''_{угл}$) в технологии комплексной переработке

щелочных алюмосиликатов с получением портландцементного клинкера как конечного продукта утилизации силикатно-кальциевого шлама:

$$m''_{изв} = \frac{\alpha''_{изв} 100}{\varepsilon_{Al_2O_3} 102} M_{сил}^{см}, \quad (2.25)$$

$$m''_{угл} = \frac{\alpha''_{изв} 44}{\varepsilon_{Al_2O_3} 102} M_{сил}^{см}. \quad (2.26)$$

Расчёты силикатного модуля смеси сырьевых компонентов применительно к переработке Кольского нефелинового концентрата (28,8 % Al_2O_3 и 44,5 % SiO_2) в зависимости от доли и состава алюминийсодержащей добавки приведены на рисунке 2.8, а также сведены в таблицу 2.2. Содержание оксида алюминия в добавке было принято на уровне 30, 40 и 50 %, а её количество по отношению к исходному компоненту задавалось следующими величинами: 0, 5, 10, 20 и 30 %. Соответствующие этим составам расчётные показатели расхода карбоната кальция и выбросов углекислого газа в ходе процесса спекания известняково-нефелиновой шихты и переработке белитового шлама на единицу извлечённого Al_2O_3 сведены в таблицы 2.3 и 2.4.

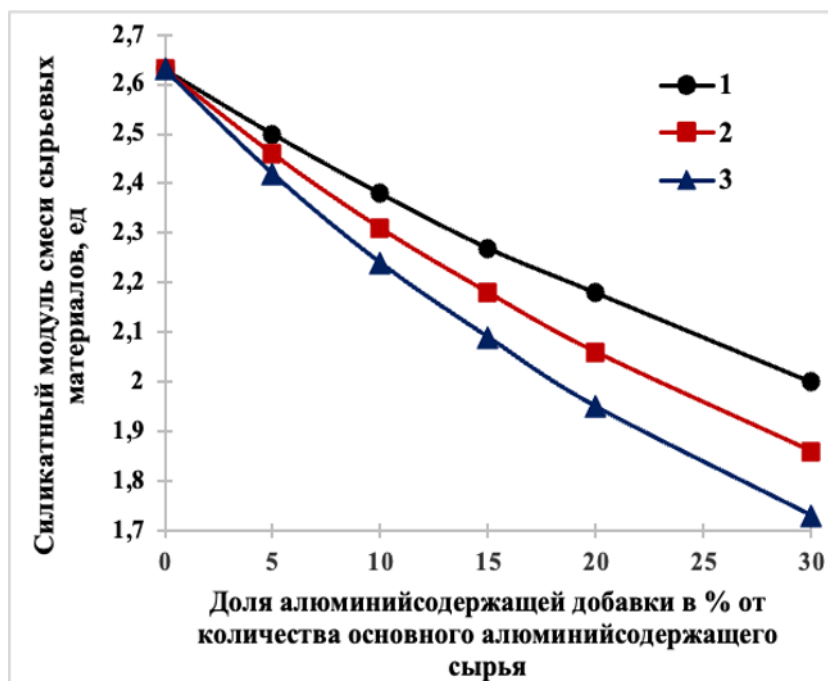


Рисунок 2.8 – Силикатный модуль смеси сырьевых компонентов в зависимости от дозировки алюминийсодержащей добавки для различной массовой доли в ней Al_2O_3 : 1 – 30 %; 2 – 40 %; 3 – 50 % (составлено автором)

Таблица 2.2 – Силикатный модуль смеси сырьевых компонентов применительно к переработке Кольского нефелинового концентрата в зависимости от количества и состава алюминийсодержащей добавки (по данным автора)

№№	Доля добавки от количества исходного сырья, %	Расчётный силикатный модуль смеси сырьевых материалов для содержания Al_2O_3 в алюминийсодержащей добавке 30, 40 и 50 %		
		30,0 %	40,0 %	50,0 %
1	0,0	2,63	2,63	2,63
2	5,0	2,50	2,46	2,42
3	10,0	2,38	2,31	2,24
4	15,0	2,27	2,18	2,09
5	20,0	2,18	2,06	1,95
6	30,0	2,00	1,86	1,73

Таблица 2.3 – Показатели удельного расхода известкового компонента и эмиссии углекислого газа применительно к спеканию Кольского нефелинового концентрата в зависимости от дозировки и состава алюминийсодержащей добавки при товарном выходе Al_2O_3 85,0 % (по данным автора)

№№	Доля добавки по отношению к количеству исходного сырья, %	Удельный расход карбоната кальция / эмиссия углекислого газа на единицу извлечённого Al_2O_3 из смеси сырьевых материалов для содержания в алюминийсодержащей добавке 30, 40 и 50 %		
		30,0 %	40,0 %	50,0 %
1	0,0	5,36/2,67	5,36/2,67	5,36/2,67
2	5,0	5,09/2,54	5,01/2,50	4,93/2,46
3	10,0	4,85/2,42	4,71/2,34	4,56/2,27
4	15,0	4,62/2,30	4,44/2,21	4,26/2,12
5	20,0	4,44/2,21	4,20/2,09	3,97/1,98
6	30,0	4,07/2,03	3,79/1,89	3,52/1,76

Таблица 2.4 – Показатели удельного расхода известкового компонента и эмиссии углекислого газа применительно к спеканию Кольского нефелинового концентрата с утилизацией кальциево-силикатного шлама при обжиге портландцементного клинкера в зависимости от количества и состава алюминийсодержащей добавки при товарном выходе Al_2O_3 85,0 % (по данным автора)

№№	Доля добавки по отношению к количеству исходного сырья, %	Удельный расход карбоната кальция / эмиссия углекислого газа на единицу Al_2O_3 в смеси сырьевых материалов для содержания в алюминийсодержащей добавке 30, 40 и 50 %		
		30,0 %	40,0 %	50,0 %
1	0,0	8,04/4,00	8,04/4,00	8,04/4,00
2	5,0	7,64/3,81	7,52/3,75	7,40/3,69
3	10,0	7,28/3,63	7,07/3,51	6,84/3,41
4	15,0	6,93/3,45	6,66/3,32	6,39/3,18

Продолжение таблицы 2.4

№№	Доля добавки по отношению к количеству исходного сырья, %	Удельный расход карбоната кальция / эмиссия углекислого газа на единицу Al_2O_3 в смеси сырьевых материалов для содержания в алюминийсодержащей добавке 30, 40 и 50 %		
		30,0 %	40,0 %	50,0 %
5	20,0	6,66/3,32	6,30/3,14	5,96/2,97
6	30,0	6,11/3,05	5,69/2,84	5,28/2,64

Полученные результаты в полной мере подтверждают закономерное уменьшение удельного расхода известкового компонента и снижение выбросов диоксида углерода в процессе спекания щелочных алюмосиликатов в зависимости от дозировки и качества алюминийсодержащей добавки, что согласуется с ранее рассмотренными технологическими решениями по повышению эффективности использования низкокачественного алюминиевого сырья. При этом влияние высокоглинозёмистого материала, не содержащего примеси кремнезёма, на расход карбоната кальция и эмиссию CO_2 непосредственно определяется величиной силикатного модуля многокомпонентной смеси в соответствии с уравнениями (2.20), (2.22), (2.23), (2.25) и (2.26). В этой связи возникает возможность установления минимальных значений показателей, обусловленных наличием соответствующей добавки. В то же время более реалистичным случаем является использование компонента, содержащего помимо оксида алюминия дополнительное количество кремнезёма, что понижает его ценность с позиции улучшения указанных технологических параметров.

Оценить изменение экологически значимых показателей под влиянием примеси SiO_2 возможно по величине силикатного модуля смеси алюминийсодержащих компонентов в результате внесения дополнительного количества данного соединения согласно формулам (2.27) и (2.28):

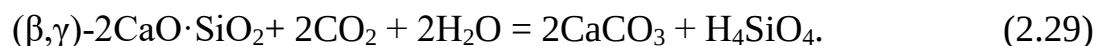
$$(SiO_2)_{см} = \frac{m_1(SiO_2)_{исх} + m_2(SiO_2)_{доб}}{m_1 + m_2} \text{ или } (SiO_2)_{см} = (SiO_2)_{исх} \frac{1 + \frac{m_2(SiO_2)_{доб}}{m_1(SiO_2)_{исх}}}{1 + \frac{m_2}{m_1}}, \quad (2.27)$$

$$M_{\text{сил}}^{\text{см}} = M_{\text{сил}}^{\text{исх}} \frac{1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{(\text{SiO}_2)_{\text{доб}}}{(\text{SiO}_2)_{\text{исх}}}}{1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{доб}}}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}}} \quad \text{или} \quad M_{\text{сил}}^{\text{см}} = M_{\text{сил}}^{\text{исх}} \frac{1 + \frac{M_{\text{сил}}^{\text{доб}}}{M_{\text{сил}}^{\text{исх}}} \frac{m_2}{m_1} \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{доб}}}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}}}{1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{доб}}}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}}}, \quad (2.28)$$

где $M_{\text{сил}}^{\text{доб}}$ – силикатный модуль алюминийсодержащей добавки;

$(\text{SiO}_2)_{\text{исх}}$, $(\text{SiO}_2)_{\text{доб}}$ – соответственно содержание SiO_2 в исходном сырье и добавке.

Таким образом, понижение величины силикатного модуля смеси сырьевых компонентов и повышение экологической безопасности технологического процесса определяются долевым участием добавки и её химическим составом в известняково-нефелиновой шихте, оказывающими существенное влияние на расход карбонатного материала и эмиссию диоксида углерода в атмосферу. В этой связи заметно большей универсальностью обладает технологический подход, заключающийся в регенерации и повторном использовании известкового компонента, что создаёт необходимые предпосылки для сокращения расхода природного известняка, снижения эмиссии парниковых газов и обеспечения экономически обоснованного соотношения основной и попутной продукции в производстве глинозёма при переработке щелочных алюмосиликатов [5, 102]. Такой подход основывается на термодинамической неустойчивости полиморфных модификаций ортосиликата кальция в составе силикатно-кальциевого шлама, что делает возможным получение обратного известкового компонента по реакции (2.29) [85, 86]:



Расчёт стандартного изменения энергии Гиббса для стехиометрического взаимодействия (2.29) выполняется без учёта температурной зависимости теплоёмкости, что обусловлено протеканием углекислотной гидрохимической конверсии в узком температурном интервале (25–100 °C) при атмосферном давлении, по уравнению (2.30):

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (2.30)$$

где $\Delta_r H_T^0$ – стандартное изменение энтальпии, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К;

$\Delta_f S_T^0$ – стандартное изменение энтропии, Дж/(моль·К).

Физико-химические свойства веществ по данным [33, 74] и результаты расчёта приведены в таблицах 2.5 и 2.6, а также на рисунке 2.9.

Таблица 2.5 – Физико-химические характеристики веществ, участвующих в реакции (2.29) конверсионной обработки силикатно-кальциевого шлама [33, 74]

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль·К	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Плотность полиморфных модификаций, г/см ³	Фазовое состояние
β -2CaO·SiO ₂	– 2307,8	127,7	3,28	крист., моноклинная сингония
γ -2CaO·SiO ₂	– 2317	121	2,94	крист., ромбическая сингония
CaCO ₃ , арагонит	– 1207,00	87,99	2,93	крист., ромбическая сингония
CaCO ₃ , кальцит	– 1206,83	91,71	2,71	крист., тригональная сингония
H ₄ SiO ₄	– 1481,1	192	–	аморфная тв. фаза
H ₂ O	– 285,84	69,96	–	жидкость
CO ₂	– 393,51	213,6	–	газ

Таблица 2.6 – Расчётные значения стандартного изменения энергии Гиббса для реакции (2.29) углекислотной конверсии ортосиликата кальция с учётом возможных полиморфных модификаций твёрдых фаз (по данным автора)

№ п/п	Тип конверсии твёрдой фазы	T, К	T, °C	$-\Delta_f G_T^0$, кДж/моль
1	β -2CaO·SiO ₂ → 2CaCO ₃ (арAGONит, ромб.)	298	25	132,00
		323	50	123,83
		348	75	115,66
		373	100	107,49
2	γ -2CaO·SiO ₂ → 2CaCO ₃ (арAGONит, ромб.)	298	25	124,00
		323	50	115,99
		348	75	107,99
		373	100	99,99
3	β -2CaO·SiO ₂ → 2CaCO ₃ (кальцит, триг.)	298	25	132,82
		323	50	124,83
		348	75	116,85
		373	100	108,86
4	γ -2CaO·SiO ₂ → 2CaCO ₃ (кальцит, триг.)	298	25	124,82
		323	50	117,00
		348	75	109,18
		373	100	101,36

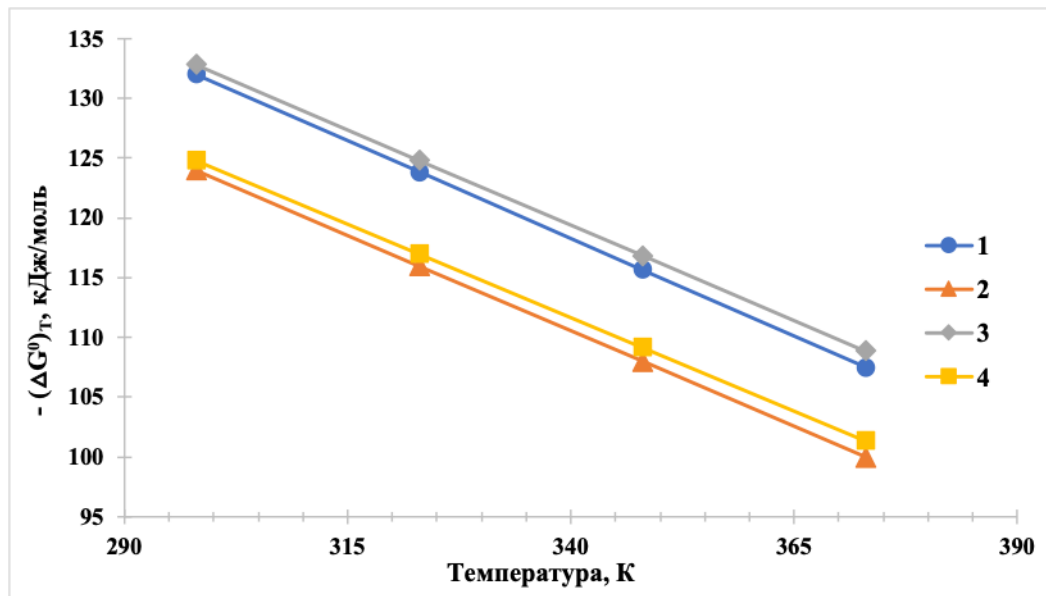


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для реакции (2.29) при различных типах конверсии твёрдой фазы по данным таблицы 2.6: 1 – №1; 2 – №2; 3 – №3; 4 – №4 (составлено автором)

Результаты термодинамических расчётов подтверждают возможность осуществления углекислотной обработки силикатно-кальциевого шлама независимо от сочетания полиморфных модификаций твёрдых фаз и температуры процесса в принятом диапазоне. При этом термодинамически предпочтительной является конверсия метастабильного β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, переход которого в устойчивую низкотемпературную фазу γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ связан с кинетическим торможением полиморфного превращения при участии примесей [74].

Сложный многофазный механизм взаимодействия по реакции (2.29), сопровождающийся экранированием поверхности исходного ортосиликата кальция слоем новой твёрдой фазы, обуславливает необходимость оценки склонности системы к пассивации и выявления путей снижения сопротивления массопереносу химически осаждённого карбоната кальция. В качестве количественной меры выступает критерий Пиллинга – Бедвордса ($K_{\text{П-Б}}$), определяемый как отношение объёмов продуктов превращения и исходного вещества по уравнению (2.31):

$$K_{\text{П-Б}} = v(M_{\text{прод}}/\rho_{\text{прод}})/(M_{\text{исх}}/\rho_{\text{исх}}), \quad (2.31)$$

где v – число молей твёрдого продукта, образующегося с 1 моля исходного вещества;

$M_{\text{прод}}$, $M_{\text{исх}}$ – соответственно молекулярные массы продукта и исходного вещества;

$\rho_{\text{прод}}$, $\rho_{\text{исх}}$ — соответственно плотности продукта и исходного вещества.

Расчёты соотношения объёмов исходных компонентов и твёрдых продуктов фазового превращения сведены в таблицу 2.7 и устанавливают значительную вариативность значений данного критерия с минимумом для гидрохимической обработки $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с образованием арагонита, максимумом для конверсии $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с выделением кальцита. В то же время полученные результаты свидетельствуют о возникновении диффузионного сопротивления массопереносу через слой продуктов и обуславливают необходимость поиска путей его снижения. При этом значительный интерес представляет механизм образования указанных полиморфных модификаций карбоната кальция, который в первом приближении может быть описан правилом ступеней Оствальда с промежуточным формированием менее стабильной модификации CaCO_3 – арагонита. Это является предпочтительным с позиций термодинамики неравновесных процессов, но одновременно предопределено многостадийным характером кинетики ступенчатого взаимодействия [92]. Данное положение подтверждается известными фактами выделения арагонита в ходе углекислотной гидрохимической конверсии ортосиликата кальция и кристаллизации кальцита при взаимодействии белитового шлама с содовыми растворами [5, 130]. Согласно современным кристаллохимическим исследованиям, взаимодействие $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с водой при температурах ниже 200 °С исключает возможность образования пассивирующих плёнок гидросиликатов кальция на поверхности твёрдой фазы, а самопроизвольное диспергирование при фазовом переходе $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ повышает дефектность исходной структуры и, как следствие, её химическую активность [74].

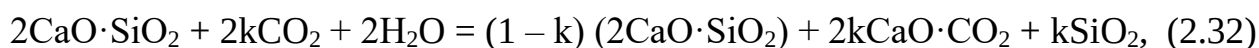
Снижение диффузионного сопротивления химических осадков относится к ключевым вопросам кинетики гетерогенного взаимодействия, однако до настоящего времени не имеет строгого теоретического обоснования. Несмотря на это, принципиальные подходы к управлению структурой осадков известны и связаны с обеспечением пересыщения системы ниже критической величины на единицу затравочной поверхности. Данное требование обусловлено переходом химически реагирующей системы в термодинамически предпочтительное

неравновесное состояние с минимумом производства удельной теплоты диссипации (рассеяния), которое напрямую сопряжено с потоком химического взаимодействия и вызывает необходимость оптимизации режима конверсии по фактору пересыщения и связанным с ним технологическим параметрам процесса.

Таблица 2.7 – Молярные объёмы ортосиликата кальция и продуктов конверсии (по данным автора)

№ п/п	Тип конверсии твёрдой фазы	Молярный объём исходной тв. фазы, см ³ /моль	Молярный объём тв. продуктов, см ³ /моль	К _{п-б}
1	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3$ (ромб.)	52,44	34,13	1,30
2	$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3$ (ромб.)	58,50	34,13	1,17
3	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3$ (триг.)	52,44	36,90	1,41
4	$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3$ (триг.)	58,50	36,90	1,26

При этом обязательным условием повторного использования известкового компонента является соблюдение требований по содержанию SiO_2 , которое регламентировано на уровне не выше 2-3 %, что отвечает качеству известняка соответственно 1-го и 2-го сортов. Это позволяет установить зависимость теоретического состава кальцийсодержащего материала, его известкового модуля ($\alpha_{изв}$) и расчётного выхода регенерированного продукта от степени конверсии согласно стехиометрии (2.32):



где k – степень конверсии оксида кальция в составе ортосиликата с образованием карбоната кальция.

Расчёты, выполненные по уравнению (2.32), показывают теоретическую возможность достижения достаточно низких значений содержания SiO_2 в известковом компоненте после его регенерации путём гидрохимической обработки силикатно-кальциевого шлама, а результаты представлены в таблице 2.8 и на рисунках 2.10 и 2.11. При этом достижение требования по получению карбонатного материала с массовой долей SiO_2 не выше 3 % отвечает степени конверсии не менее 90 %, что обеспечивает высокую эффективность его участия в

технологических процессах спекания щелочных алюмосиликатов и утилизации силикатно-кальциевого шлама при обжиге портландцементного клинкера.

Таблица 2.8 – Расчётные показатели выхода известкового компонента и его состава в зависимости от степени гидрохимической конверсии ортосиликата-кальция (по данным автора)

№№	Степень конверсии, ед.	Выход известкового компонента т/т ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	Расчётный состав известкового компонента и его известковый модуль ($\alpha_{изв}$)		
			Содержание CaO, %	Содержание SiO ₂ , %	Известковый модуль ($\alpha_{изв}$)
1	0,00	1,000	65,12	34,88	2,00
2	0,10	1,016	64,07	30,89	2,22
3	0,20	1,033	63,06	27,03	2,50
4	0,30	1,049	62,08	23,38	2,86
5	0,40	1,065	61,14	19,65	3,11
6	0,50	1,081	60,22	16,13	4,00
7	0,60	1,097	59,32	12,71	5,00
8	0,70	1,114	58,46	9,39	6,67
9	0,80	1,130	57,61	6,17	10,00
10	0,85	1,138	57,20	4,60	13,33
11	0,90	1,147	56,80	3,04	20,02
12	0,92	1,150	56,63	2,43	24,97
13	0,93	1,151	56,55	2,12	28,57
14	0,95	1,155	56,39	1,51	40,01
15	0,97	1,156	56,24	0,904	66,67
16	1,00	1,163	56,00	0,0	—

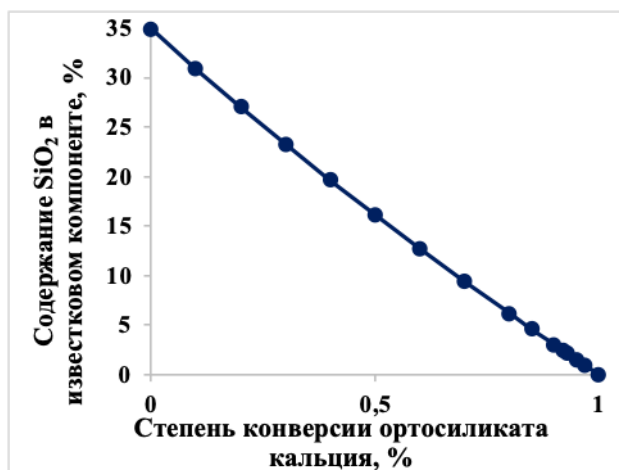


Рисунок 2.10 – Теоретическое содержание SiO₂ в известковом компоненте в зависимости от степени конверсии ортосиликата кальция при гидрохимической обработке нефелинового шлама (составлено автором)

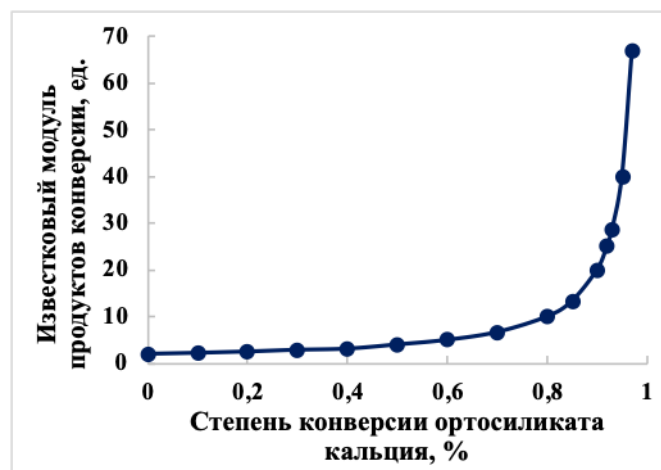


Рисунок 2.11 – Теоретическая зависимость молярного отношения CaO/SiO₂ известкового компонента, от степени конверсии ортосиликата кальция при гидрохимической обработке нефелинового шлама (составлено автором)

Задача распределения потоков оборотного известкового компонента решается применительно к 100 %-ной утилизации техногенных отходов глинозёмного производства в зависимости от качества регенерированного материала по величине известкового модуля ($\alpha_{изв}$) и количественного соотношения основной (глинозём) и попутной продукции (портландцемент) при переработке исходного сырья согласно схеме, представленной на рисунке 2.12.

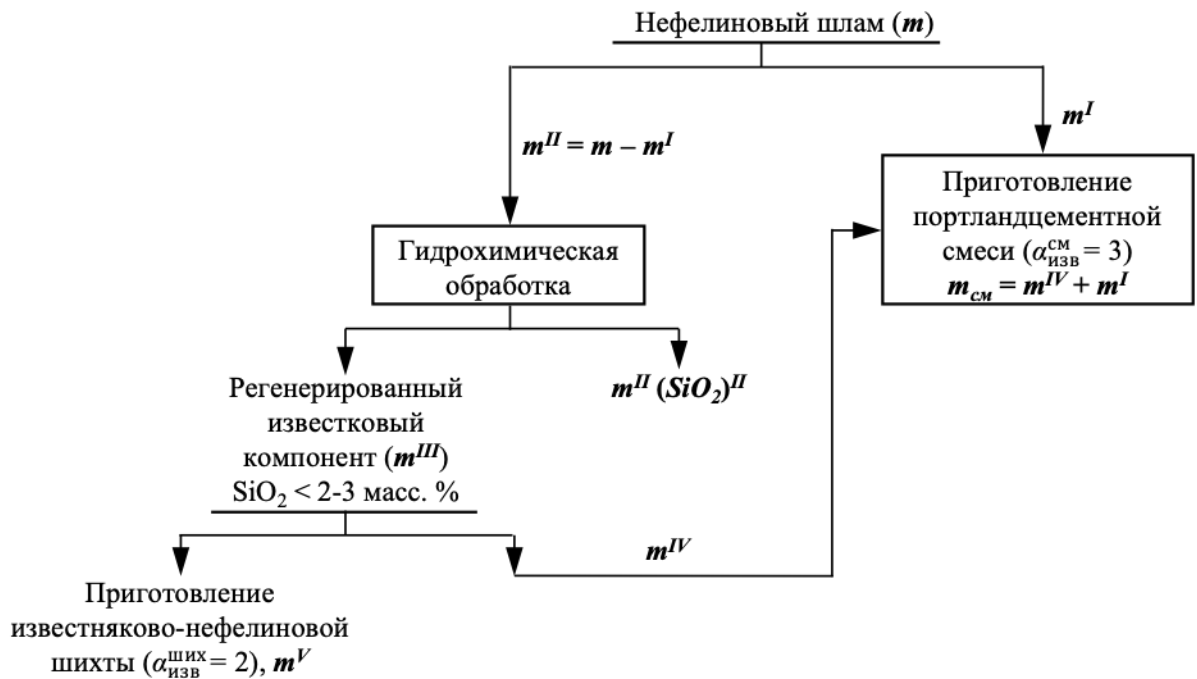


Рисунок 2.12 – Схема распределения потоков оборотного известкового компонента
(составлено автором)

В соответствии с представленной схемой (рисунок 2.12) в процесс утилизации и регенерации известкового компонента поступает поток промытого силикатно-кальциевого шлама (m), часть которого направляется на получение портландцементного клинкера (m^I), а её количество определяется экономически обоснованной потребностью в вяжущих материалах. При этом доля этого потока по отношению к исходному техногенному отходу глинозёмного производства составляет $x = m^I/m$. Наряду с этим оставшаяся часть шлама, направляемого на гидрохимическую обработку для последующего обеспечения регенерированным кальцийсодержащим материалом потребности в производстве попутной продукции и приготовлении спекательной шихты, составит $m^{II} = m - m^I$, что с учётом доли общего потока промытого многотоннажного отхода можно выразить в виде

$m^{\text{II}} = (1-x)m$. В ходе углекислотной конверсии силикатно-кальциевого шлама согласно уравнению (2.32) в зависимости от величины k и эффективности разделения новообразованных фаз количество известкового компонента составляет m^{III} , которое может быть определено на основании постоянства массы CaO в техногенном отходе, поступающем на гидрохимическую обработку, и содержания указанного оксида в регенерированном продукте по уравнению (2.33):

$$m^{\text{III}}(\text{CaO})^{\text{III}} = (1-x)m(\text{CaO}) \text{ или } m^{\text{III}} = (1-x)m(\text{CaO})/(\text{CaO})^{\text{III}}, \quad (2.33)$$

где (CaO) , $(\text{CaO})^{\text{III}}$ – соответственно содержание оксида кальция в исходном силикатно-кальциевом шламе и продукте гидрохимической обработки.

В этой связи потребность в регенерированном известковом компоненте для приготовления клинкера алитового состава может быть обозначена как m^{IV} , доля которого по отношению к общему количеству продукта углекислотной конверсии составит $y = m^{\text{IV}}/m^{\text{III}}$. Оставшаяся часть потока кальцийсодержащего материала с регламентированным содержанием примеси SiO_2 менее 2-3 масс.% отвечает качеству природного известняка высших сортов, что предопределяет возможность его повторного использования на стадии приготовления спекательной шихты взамен полезного ископаемого в количестве m^{V} , которое связано с m^{III} простым соотношением $m^{\text{V}} = (1-y)m^{\text{III}}$. При этом схема распределения компонентов (рисунок 2.12) и их состав определяют количественное соотношение продуктов утилизации силикатно-кальциевого шлама в зависимости от целевой установки технологического процесса и эффективности гидрохимической обработки шлама. На основании принятых условных обозначений и представленной конфигурации материальных балансов формула для вычисления известкового модуля портландцементной смеси алитового состава примет вид уравнения (2.34):

$$\alpha_{\text{изв}}^{\text{см}} = \frac{xm(\text{CaO})/56 + (1-x)ym(\text{CaO})/56}{xm(\text{SiO}_2)/60 + \frac{(1-x)ym(\text{CaO})}{(\text{CaO})^{\text{III}}}(\text{SiO}_2)^{\text{III}}/60} = 3,0. \quad (2.34)$$

После деления числителя и знаменателя на $[m(\text{CaO})/56]$ данное уравнение преобразуется в выражение (2.35), последующее математическое преобразование которого позволяет получить функциональные зависимости вида $x = f(y)$ и $y = f(x)$ (формулы (2.36) и (2.37)), которые способствуют установлению характера

распределения потоков при утилизации силикатно-кальциевого шлама для различной степени конверсии ортосиликата кальция с получением известкового компонента, представленные в таблицах 2.9 и 2.10:

$$\alpha_{изв}^{см} = \frac{x + (1-x)y}{\frac{x}{\alpha_{изв}^I} + \frac{(1-x)y}{\alpha_{изв}^{III}}} = 3,0; \quad (2.35)$$

$$x = \frac{1}{\left[1 + \frac{(1/\alpha_{изв}^I - 0,333)y}{y(0,333 - 1/\alpha_{изв}^{III})} \right]}, \quad (2.36)$$

$$y = \frac{x(1/\alpha_{изв}^I - 0,333)}{(1-x)(0,333 - 1/\alpha_{изв}^{III})}, \quad (2.37)$$

где x – доля потока нефелинового шлама для приготовления сырьевой портландцементной смеси алитового состава;

y – доля потока известкового компонента, удовлетворяющая составу по содержанию SiO_2 , для приготовления сырьевой портландцементной смеси;

$\alpha_{изв}^I$ и $\alpha_{изв}^{III}$ – соответственно известковый модуль нефелинового шлама и известкового компонента;

m – количество силикатно-кальциевого (нефелинового) шлама, поступающего на утилизацию и регенерацию.

Таблица 2.9 – Расчётные значения потока известкового компонента для приготовления сырьевой портландцементной смеси в зависимости от доли исходного шлама в её составе и степени конверсии ортосиликата кальция в процессе гидрохимической обработки техногенного отхода (по данным автора)

№№	x – доля потока исходного шлама для приготовления сырьевой смеси алитового состава	Доля потока известкового компонента для приготовления сырьевой смеси или y для заданной степени конверсии (k)			
		$k = 0,85$	$k = 0,90$	$k = 0,95$	$k = 1,00$
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,10	0,0719	0,0656	0,0602	0,0558
3	0,20	0,162	0,148	0,136	0,126
4	0,30	0,277	0,253	0,232	0,215
5	0,40	0,431	0,393	0,362	0,335
6	0,50	0,647	0,590	0,542	0,502

Продолжение таблицы 2.9

№№	x – доля потока исходного шлама для приготовления сырьевой смеси алитового состава	Доля потока известкового компонента для приготовления сырьевой смеси или y для заданной степени конверсии (k)			
		k = 0,85	k = 0,90	k = 0,95	k = 1,00
7	0,60	0,971	0,885	0,813	0,753
8-11	0,607; 0,629; 0,649; 0,666*	1,00	1,00	1,00	1,00
12	0,70	1,51	1,377	1,263	1,171

Примечание – значения x соответственно для k = 0,85; 0,90; 0,95; 1,00

Таблица 2.10 – Расчётные значения потока известкового компонента для приготовления известняково-алюмосиликатной шихты в зависимости от доли исходного шлама в составе сырьевой портландцементной смеси алитового типа и степени конверсии ортосиликата кальция в процессе гидрохимической обработки техногенного отхода (по данным автора)

№№	x – доля потока исходного шлама для приготовления сырьевой смеси алитового состава	Доля потока известкового компонента для приготовления известково-алюмосиликатной шихты или (1 – y) для заданной степени конверсии (k)			
		k = 0,85	k = 0,90	k = 0,95	k = 1,00
1	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	0,10	0,9281	0,9344	0,9398	0,9442
3	0,20	0,838	0,852	0,864	0,874
4	0,30	0,723	0,747	0,768	0,785
5	0,40	0,569	0,607	0,638	0,665
6	0,50	0,353	0,41	0,458	0,498
7	0,60	0,029	0,115	0,187	0,247
8-11	0,607; 0,629; 0,649; 0,666*	0,00	0,00	0,00	0,00
12	0,70	-0,51	-0,377	-0,263	-0,171

Примечание – значения x соответственно для k = 0,85; 0,90; 0,95; 1,00

Графическое отображение закономерностей распределения потоков обратного известкового компонента на получение портландцементной смеси и приготовление известняково-нефелиновой шихты от доли исходного многотоннажного отхода, поступающего на формирование клинкера алитового типа, представлено на рисунке 2.13. При этом анализ полученных результатов свидетельствует об установлении граничных условий гармонизации выхода основной и попутной продукции в рамках способа спекания щелочных алюмосиликатов, что выражается в отсутствии физического смысла для доли потока регенерированного карбонатного материала менее 0,0 % и более 100,0%,

но позволяет однозначно определить технологический диапазон его распределения в зависимости от потребности в производстве портландцемента и степени конверсии ортосиликата кальция в нефелиновом шламе теоретического состава.

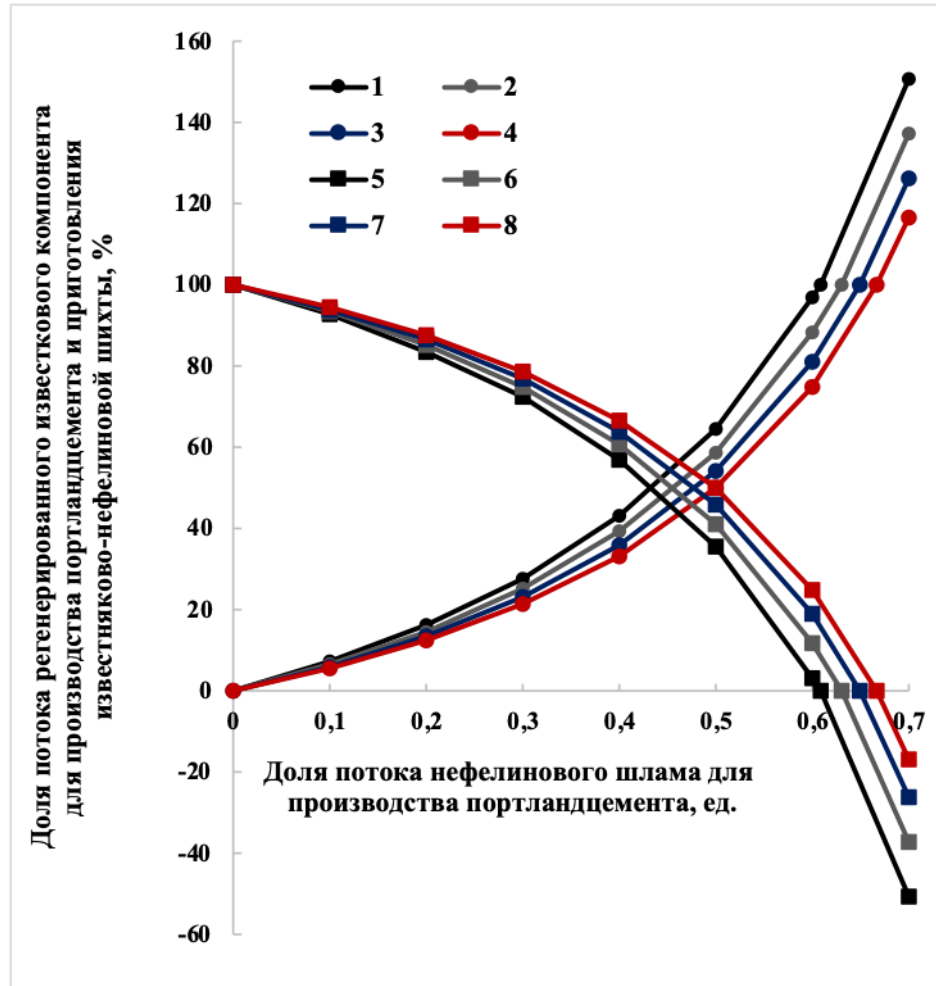


Рисунок 2.13 – Распределение потоков регенерированного известкового компонента для производства портландцемента и приготовления известняково-нефелиновой шихты в зависимости от доли исходного шлама в составе сырьевой смеси алитового типа: 1-4 – доля потока регенерированного известкового компонента для производства портландцемента при степени конверсии ортосиликата кальция, соответственно в %: 85,0; 90,0; 95,0 и 100,0; 5-8 – доля потока регенерированного известкового компонента для приготовления известняково-нефелиновой шихты при степени конверсии ортосиликата кальция, соответственно в %: 85,0; 90,0; 95,0 и 100,0 (составлено автором)

Процесс рециклинга известкового компонента с регламентированным содержанием примеси кремнезёма (не более 2-3 масс. %) при углекислотной обработке нефелинового шлама неразрывно связан с достижением высокой

эффективности селективного разделения кальцийсодержащего материала и силикатной фазы. Значительный вклад в развитие научных подходов и технологических решений получения оборотного карбонатного продукта при переработке алюмосиликатов внесли отечественные исследователи, в частности В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Н.С. Шморгуненко, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Р.В. Куртенков и другие. Разработанные подходы основаны на обработке твёрдого продукта конверсионной переработки многотоннажного отхода щелочным раствором, концентрация которого обеспечивает перевод SiO_2 в растворимую форму и, как следствие, достижение остаточного содержания примеси, характерного для природного известняка высших сортов.

Наряду с этим альтернативный подход заключается в формировании двойных карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов в условиях значительного пересыщения реакционной системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO}(\text{MgO})\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, что предопределяет возможность селективного разделения кальцийсодержащего материала и силикатного компонента на основании существенных различий в их физико-химических свойствах. Комплексные химические соединения указанного ряда характеризуются высокой упорядоченностью кристаллической решётки, что обуславливает выделение твёрдой фазы с малым диффузионным сопротивлением и выраженной способностью к участию в реакциях химической конверсии для эффективного отделения новообразованных фаз при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов на глинозём и попутную продукцию. Основные физические и кристаллооптические константы двойных карбонатных солей частных разрезов исследуемой системы представлены в таблице 2.11.

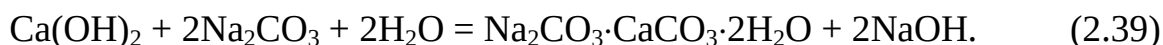
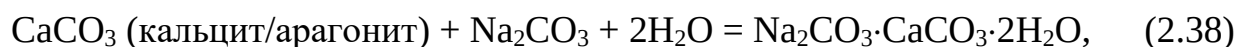
Таблица 2.11 – Физические и кристаллооптические характеристики двойных карбонатных солей [1]

Соединение	Сингония	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления		
			N_p	N_n	N_g
$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пирссонит)	ромбическая	2360	1,504	1,51	1,57
$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (гейлюссит)	моноклинная	1990	1,443	1,51	1,52

Продолжение таблицы 2.11

Соединение	Сингония	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления		
			N _p	N _n	N _g
Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ (натрофайрчильдит)	ромбическая	2540	1,459	1,525	1,525
Na ₂ CO ₃ ·MgCO ₃ (эйтелит)	гексагональная	2734	1,45	1,45	1,61
K ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ (файрчильдит)	гексагональная	2462	1,48	1,53	1,53
K ₂ CO ₃ ·MgCO ₃ ·4H ₂ O (файрфилит)	гексагональная	2615	1,464	1,48	1,53
Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ (глауберит)	моноклинная	2850	1,515	1,535	1,536

Образование двойных карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов в технологических циклах глинозёмного и портландцементного производств подтверждено на примере таких фаз, как пирссонит и гейлюссит, степень насыщения гидроксид-ионами и область существования которых определяется равновесным состоянием системы при заданных температуре и массовой доле карбоната натрия в реакционной среде. На основе анализа политерм растворимости карбонатных солей, представленных на рисунке 2.14, зафиксирована минимальная концентрация углекислой щёлочи, обеспечивающая протекание процесса кристаллизации Na₂CO₃·CaCO₃·nH₂O и составляющая при температуре 100 °С 20,5 масс. % независимо от природы исходного известкового компонента, участвующего в гетерогенных взаимодействиях согласно уравнениям (2.38) и (2.39):



В этой связи рассматриваемый гидрохимический процесс с образованием крупнокристаллического карбоната натрия и кальция регламентируется проводить при массовом отношении Ж:Т=8, исходной концентрации Na₂O_{угл} на уровне 200 г/л и времени выдержки не менее 6 часов [1]. Оценка термодинамической вероятности протекания данного процесса выполнена по реакциям (2.38) и (2.39) с учётом кристаллической структуры, вещественного состава исходных материалов и ионного состава растворов.

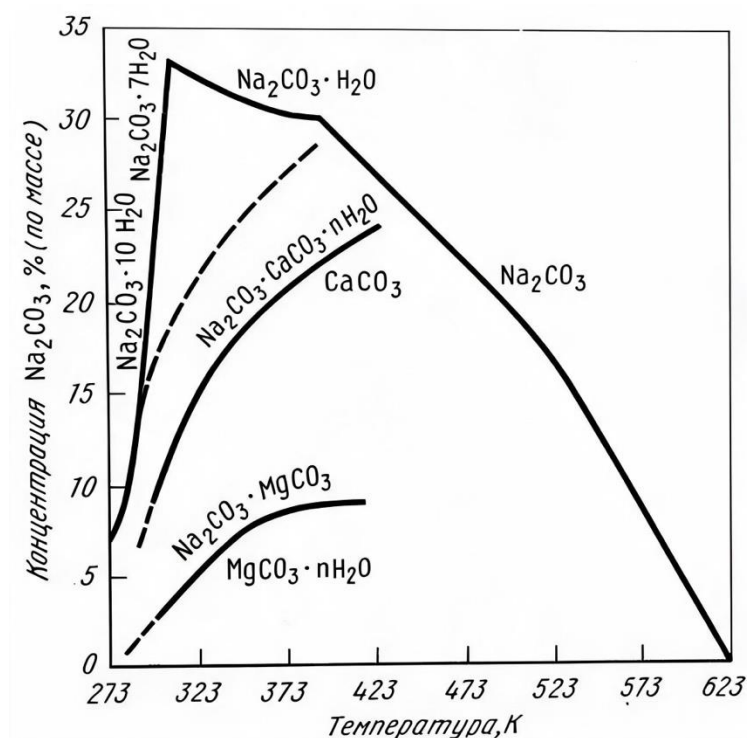


Рисунок 2.14 – Политермы растворимости двойных карбонатных солей [1]

Расчёт стандартного изменения энергии Гиббса для взаимодействий (2.38) и (2.39) выполняется без учёта температурной зависимости теплоёмкости, что обусловлено реализацией процесса синтеза двойных карбонатов щелочного и щелочноземельного металла в узком температурном интервале ($t=25-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) при атмосферном давлении, по уравнению (2.30).

Физико-химические характеристики веществ по данным [33, 101] и результаты термодинамических расчётов приведены в таблицах 2.12 и 2.13, а также на рисунке 2.15.

Таблица 2.12 – Физико-химические характеристики веществ, участвующих в реакциях (2.38) и (2.39) образования двойных карбонатных солей в щелочной среде [33, 101]

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль·К	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Плотность полиморфных модификаций, г/см ³	Фазовое состояние
CaCO ₃ , кальцит	-1206,75	91,50	2,71	крист., тригональная сингония
CaCO ₃ , арагонит	-1206,92	87,78	2,93	крист., ромбическая сингония
Ca(OH) ₂	-985,12	83,39	2,21	крист., тригональная сингония

Продолжение таблицы 2.12

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль·К	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Плотность полиморфных модификаций, г/см ³	Фазовое состояние
Ca(OH) ₂	-985,12	83,39	2,21	крист., тригональная сингония
Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O, пирссонит	-2955,84	239,05	2,36	крист., ромбическая сингония
H ₂ O	-285,84	69,96	—	жидкость
Na ⁺	-240,39	58,16	—	—
CO ₃ ²⁻	-677,14	-56,90	—	—
OH ⁻	-229,99	-10,75	—	—

Таблица 2.13 – Расчётные значения стандартного изменения энергии Гиббса для реакций (2.38) и (2.39) образования двойных карбонатных солей с использованием известковых материалов различной природы (по данным автора)

№	Тип конверсии твёрдой фазы	T, К	T, °C	$-\Delta_r G_T^0$, кДж/моль
1.	CaCO ₃ (кальцит, триг.) → Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O	298	25	4,11
		323	50	2,82
		348	75	1,53
		373	100	0,23
2.	CaCO ₃ (арагонит, ромб.) → Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O	298	25	5,05
		323	50	3,85
		348	75	2,66
		373	100	1,46
3.	Ca(OH) ₂ (триг.) → Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O	298	25	22,17
		323	50	22,01
		348	75	21,85
		373	100	21,68

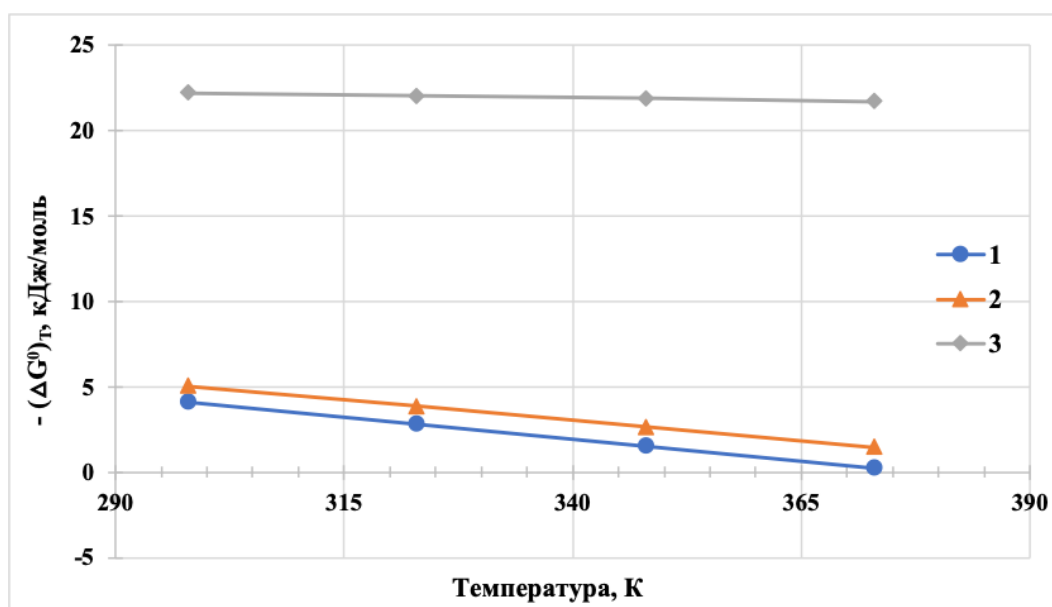


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для реакций (2.38) и (2.39) при различных типах конверсии твёрдой фазы по данным таблицы 2.13:

1 – №1; 2 – №2; 3 – №3 (составлено автором)

Результаты термодинамических расчётов подтверждают принципиальную возможность осуществления карбонатной гидрохимической конверсии с образованием пирссонита для большинства рассматриваемых типов известковых материалов в принятом температурном интервале. Наряду с этим влияние полиморфной модификации карбоната кальция на термодинамическую движущую силу процесса носит подчинённый характер вследствие сопоставимой устойчивости его структурных форм, тогда как применение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обеспечивает наиболее выраженный энергетический эффект превращения. В то же время с ростом температуры наблюдается закономерное увеличение термодинамического потенциала реакций вне зависимости от природы исходных твёрдых реагентов, что приводит к ограничению глубины превращения для кальцита при достижении верхнего температурного предела, в отличие от гидроксида кальция, сохраняющего высокую реакционную способность в диапазоне от 25 до 100 °С.

Сложный многофазный механизм взаимодействия по реакциям (2.38) и (2.39), сопровождающийся экранированием поверхности исходных соединений кальция слоем новой твёрдой фазы, обуславливает необходимость оценки склонности системы к пассивации и выявления путей снижения сопротивления массопереносу реагентов при синтезе карбонатной соли. В качестве количественной меры выступает критерий Пиллинга – Бедвордса, определяемый как отношение объёмов продуктов превращения и исходного вещества по формуле (2.31).

Расчёты соотношения молярных объёмов исходных компонентов и твёрдых продуктов фазового превращения, сведенные в таблицу 2.14, позволяют установить заметную вариативность этого критерия с минимальным значением для превращения устойчивой кристаллической фазы CaCO_3 (кальцита) в пирссонит и максимальным – для аналогичной конверсии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В то же время полученные значения свидетельствуют о принципиальной возможности формирования значительного диффузионного сопротивления массопереносу реагентов через слой продуктов, что согласно теории топохимических реакций должно приводить к полной пассивации поверхности раздела фаз известкового

компонента [50]. Однако трёхкратное превышение объёма новообразований относительно исходной матрицы предопределяет возникновение в зоне межфазного контакта критических внутренних напряжений сжатия, превышающих предел прочности образующегося пирссонита, что инициирует его механическую деструкцию и обеспечивает непрерывный подвод содового раствора к реакционной зоне.

Таблица 2.14 – Молярные объёмы исходных известковых материалов различной природы и пирссонита (по данным автора)

№	Тип конверсии твёрдой фазы	Молярный объем исходной тв. фазы, см ³ /моль	Молярный объем тв. продуктов, см ³ /моль	Кп-б
1.	$\text{CaCO}_3(\text{кальцит, триг.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,90	103,39	2,80
2.	$\text{CaCO}_3(\text{арагонит, ромб.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,13	103,39	3,03
3.	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{триг.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,48	103,39	3,09

2.3 Выводы по Главе 2

Анализ физико-химических основ комплексности использования щелочных алюмосиликатов с получением глинозёма и попутной продукции позволяет сделать следующие выводы:

1. Систематизация данных по формированию твёрдых растворов на основе сложных алюминатов, частным случаем которых является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК), предопределяет возможность получения функциональных материалов с новыми оригинальными, представляющими промышленный интерес свойствами в зависимости от природы и соотношения катионов щелочных металлов в реакционной среде.

2. В перспективе применение алюмокарбонатов кальция в системах глинозёмного производства и их близких аналогов позволит решить технологические задачи глубокой очистки алюминатных растворов и сточных вод от взвешенных частиц и примесей, получения вяжущих композиций специального назначения, повышения эффективности процесса конверсионной обработки

силикатно-кальциевого шлама, разделения соды и поташа в составе технологических растворов.

3. Расчётным путём установлено долевое распределение потока регенерированного известкового компонента для производства портландцемента и приготовления известняково-нефелиновой шихты глинозёмного производства в зависимости от степени конверсии нефелинового шлама при гидрохимической обработке и его доли для получения экономически обоснованного количества портландцементного клинкера.

4. Термодинамическими расчётами определена вероятность протекания процесса углекислотной конверсии ортосиликата кальция с образованием известкового и силикатного компонентов независимо от сочетания полиморфных модификаций ортосиликата и карбоната кальция.

5. Установлена предрасположенность ортосиликата кальция к пассивации продуктами химического взаимодействия, независимо от сочетания полиморфных модификаций соединений кальция, но одновременно с этим установлены заметные различия в сочетании молекулярных объёмов исходных и конечных веществ, что позволяет говорить о более благоприятных условиях конверсии γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с образованием арагонита, исключающих возможность пассивации γ -модификации плёнками гидросиликатов кальция.

6. Термодинамическими расчётами определена вероятность проведения синтеза пиррсонита в атмосферных условиях посредством гидрохимической конверсии известковых компонентов различной природы.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТИОНА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ АЛЮМОКАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Несмотря на разработку технологических решений по синтезу твёрдых растворов карбоалюминатного ряда с установленными физико-химическими характеристиками и успешное внедрение данного процесса на металлургических предприятиях, осуществляющих производство глинозёма из нефелиновых руд и концентратов, сохраняются вопросы о возможности использования данной технологии при переработке бесщелочных алюмосиликатов, а также ультракалиевых полевошпатовых пород, представляющих в среднесрочной перспективе существенный интерес для отечественного минерально-сырьевого комплекса [4, 7, 61]. В этой связи задачей выполненного исследования стало установление состава и свойств гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК), полученного в результате взаимодействия известкового материала с алюминатными растворами глинозёмного производства, содержащими различные по природе катионы щелочных металлов [126]. Наряду с этим, одним из наиболее сложных элементов исследования является определение химического состава ГКАК ввиду несовершенства его кристаллической структуры и высокой дисперсности индивидов, формирующихся в условиях значительного пересыщения кристаллообразующей среды.

3.1 Методика комплексного физико-химического анализа сложных алюминатов кальция

Экспериментальные работы по формированию твёрдых растворов карбоалюминатного ряда в системе $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ включали лабораторный синтез гидрокарбоалюминатов кальция применительно к условиям переработки алюмосиликатного сырья способом спекания с последующим исследованием полученных образцов методами синхронного термоанализа, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, лазерной дифракции и электронной микроскопии, рисунок 3.1.



Рисунок 3.1 – Схема постановки экспериментов по синтезу сложных алюмокарбонатов кальция (составлено автором)

Синтетические алюминатные растворы готовили путём растворения технического гидроксида алюминия марки ГД-8 производства ООО «Пикалёвский глинозёмный завод» в водных растворах химически чистых препаратов (NaOH , Na_2CO_3 , KOH и K_2CO_3) с контролем содержания Al_2O_3 , каустической ($\text{Na}_2\text{O}_\text{к} + \text{K}_2\text{O}_\text{к}$) и общей ($\text{Na}_2\text{O}_\text{общ} + \text{K}_2\text{O}_\text{общ}$) щелочей в жидкой фазе методами комплексонометрического и кислотно-основного титрования [56]. При этом обеспечивалось получение устойчивых алюминатных растворов с заданной величиной каустического модуля (3.1):

$$\alpha_\text{к} = v(\text{Na}_2\text{O}_\text{к} + \text{K}_2\text{O}_\text{к}) / v(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 3 \quad (3.1)$$

где $v(\text{Na}_2\text{O}_\text{к} + \text{K}_2\text{O}_\text{к})$, $v(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – число молей суммы щелочных металлов и алюминия в пересчёте на оксиды, соответственно.

Последующее разбавление исходного раствора до концентрации Al_2O_3 80-85 г/л и каустического модуля $\alpha_k=1,6$ с корректировкой содержания Na_2CO_3 и K_2CO_3 обеспечивает получение продукта, аналогичного по ключевым технологическим параметрам щелочно-алюминатному раствору, поступающему на стадию приготовления карбоалюминатной суспензии при комплексной переработке нефелинового сырья.

Реакционно-активный оксид кальция получали посредством двукратного прокаливания CaCO_3 марки «хч» в муфельной печи Nabertherm LHT 08/17/P470 при температуре 950 °С с продолжительностью каждого цикла 4 часа. Для предотвращения процессов карбонизации и гидратации процедуру охлаждения полученного продукта после каждой стадии термической обработки проводили в закрытом печном пространстве с последующим хранением в условиях, исключающих доступ воздуха. По результатам определения остаточного углерода в прокалённом известковом материале с использованием анализатора TOC-L с приставкой SSM-5000A (Shimadzu), а также титриметрического анализа по ГОСТ 4530-76 установлено, что активность CaO после первого прокаливания составила 75-80 %, а после второго – 96-98 %.

Для получения ГКАК в среде сильных электролитов была использована многофункциональная платформа AutoMate компании HEL, оснащённая четырьмя реакторами из нержавеющей стали объёмом 0,5 л каждый и обеспечивающая параллельное проведение процессов при атмосферном давлении в режиме контролируемой агитации пульпы, с возвратом конденсата и поддержанием температуры с точностью $\pm 0,1$ °С. Независимо от соотношения молей натрия и калия в щелочно-алюминатном растворе синтез гидрокарбоалюмината выполнялся в идентичных условиях при дозировке известкового материала из расчёта 1 моль CaO на 1 моль Al_2O_3 , находящегося в жидкой фазе, температуре 60 °С и длительности процесса 60 мин, что удовлетворяет существующей теории и практике их образования [4, 1, 61]. По окончании изотермической выдержки пульпу подвергали фильтрованию под вакуумом, осадок промывали дистиллированной водой до остаточного

содержания щелочных компонентов менее 1,0 масс. % и сушили при 60 °С до постоянной массы для дальнейшего исследования физико-химическими методами, а фильтрат анализировали на содержание Al_2O_3 , каустической и общей щелочей. Для установления состава и свойств сложных алюмокарбонатов кальция применяли такие методы исследования твёрдых образцов, как лазерный микроанализ, синхронный термоанализ, рентгеновская дифрактометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия и сканирующая электронная микроскопия.

Отсутствие универсальных системных подходов, позволяющих однозначно устанавливать вещественный состав многокомпонентных твёрдых продуктов и стехиометрию ГКАК с учётом характерных химических изменений в реакционной среде при взаимодействии известкового компонента с алюминатным раствором, обусловило необходимость разработки специализированного инструмента, обеспечивающего обработку разнородных экспериментальных данных в едином контексте [2]. В этой связи была предложена методика комплексного физико-химического анализа сложных алюминатов кальция, основанная на определении состава ГКАК посредством сопоставления качественных и количественных характеристик осадков с закономерностями изменения концентраций Al_2O_3 , каустической и общей щелочей в растворе при любом мольном соотношении катионов натрия и калия. Данный подход позволяет формализовать материальный баланс по четырём компонентам, в частности CaO , Al_2O_3 , CO_2 и H_2O , участвующим в синтезе гидрокарбоалюмината кальция ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CO}_2 \cdot (13-2n)\text{H}_2\text{O}$), и рассматривать возможность присутствия в осадке таких кристаллических фаз, как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , ГКАК и ТКГА. При этом потенциальное присутствие трёхкальциевого гидроалюмината – ТКГА ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или C_3AH_6) в продукте неразрывно связано с метастабильной устойчивостью гидрокарбоалюмината кальция, а образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 – с неполным завершением процесса кристаллизации ГКАК в щелочно-алюминатном растворе [17]. На этой основе становится возможной количественная оценка степени гидратации алюмината кальция, его насыщение

карбонат-ионами и выхода ключевой фазы посредством решения системы математических уравнений (3.2) – (3.6):

$$m_{\text{CaO}} = m_{\text{CaO}}^{\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3} + m_{\text{CaO}}^{\text{ГКАК}} + m_{\text{CaO}}^{\text{ТКГА}}; \quad (3.2)$$

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2}^{\text{ГКАК}} + m_{\text{CO}_2}^{\text{CaCO}_3}; \quad (3.3)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ГКАК}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ТКГА}}; \quad (3.4)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ГКАК}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ТКГА}}; \quad (3.5)$$

$$m_{\text{осадка}} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.6)$$

где m_{CaO} , m_{CO_2} , $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса соответствующего компонента в осадке, г;

$m_{\text{осадка}}$ – масса полученного твёрдого образца или его пробы для анализа, г;

$m_{\text{CaO}}^{\text{Ca(OH)}_2}$, $m_{\text{CO}_2}^{\text{CaCO}_3}$, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ГКАК}}$, $m_{\text{CaO}}^{\text{ТКГА}}$, ... – масса компонента CaO, CO₂, Al₂O₃ или H₂O, связанного в соответствующей кристаллической фазе, г.

Левые части уравнений (3.2)-(3.6) содержат известные величины, задаваемые условиями проведения экспериментальных исследований, в частности дозировкой известкового компонента (m_{CaO}), а также определённые посредством прямого измерения ($m_{\text{осадка}}$), химического и термического анализов (m_{CO_2} , $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$). Наряду с этим правые части рассматриваемой системы включают шесть искомых величин, что при наличии лишь пяти уравнений делает её недоопределённой и вызывает необходимость в исключении одного из неизвестных или использовании дополнительной информации для его нахождения. С учётом примесного характера CaCO₃ в прокалённом известковом материале его исключение не оказывает существенного влияния на результаты количественного расчёта фазового состава осадка. Наряду с этим дополнительная информация о содержании Ca(OH)₂ в твёрдом продукте может быть получена по результатам синхронного термоанализа с чётко выраженным эндотермическим эффектом при 530°C, обусловленным удалением химически связанной воды в интервале температур от 425°C до 560°C [66, 71]. В то же время количественная характеристика CaCO₃ в образце определяется на основе материального баланса по оксиду кальция в реакционной системе с учётом заданного

стехиометрического соотношения CaO к Al_2O_3 в гидрокарбоалюминате кальция и трехкальциевом гидроалюминате.

На основе изложенного методического подхода была разработана программа для ЭВМ [52], реализующая автоматизированный расчёт материального баланса процесса формирования сложных алюмокарбонатов кальция в щелочно-алюминатных растворах с различным мольным соотношением катионов натрия и калия в температурном интервале от 60 до 90°C, а также определение их количественного содержания в твёрдой фазе и стехиометрического состава на моль Al_2O_3 . Принцип работы специализированного программного инструмента заключается в объединении совокупности экспериментальных данных, характеризующих как изменение содержания ключевых составляющих в жидкой среде на различных стадиях исследуемого процесса, так и параметры твёрдых компонентов реакционной системы, что обеспечивает взаимное согласование сведений и их последующую комплексную обработку. При этом зафиксированные посредством термического анализа потери массы осадка используются для установления количественных показателей реакций разложения кристаллических фаз с характерными тепловыми эффектами в заданных интервалах температур. Исходные и вычисленные значения подставляются в математические уравнения (3.2)-(3.6) для нахождения искомых величин, что в конечном итоге позволяет не только формализовать материальный баланс процесса синтеза сложных алюминатов кальция в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, но и установить степень гидратации ГКАК, его насыщение карбонат-ионами и выход целевого продукта.

3.2 Состав и свойства гидрокарбоалюминатов кальция при их формировании в алюминатных растворах с различной природой катиона щелочного металла

Синтез сложных алюмокарбонатов кальция в лабораторном масштабе проводили в трёх параллельных опытах для каждого значения мольной доли K_2O в алюминатном растворе, равного 0,0 или 1,0 и рассчитанного по уравнению (3.7):

$$n_{K_2O} = \frac{v_{K_2O}}{v_{K_2O} + v_{Na_2O}} = \frac{[K_2O]/94}{[K_2O]/94 + [Na_2O]/62}; \quad n_{Na_2O} = 1 - n_{K_2O}, \quad (3.7)$$

где n_{Na_2O} и n_{K_2O} – мольная доля Na_2O и K_2O в алюминатном растворе;

v_{Na_2O} и v_{K_2O} – молярные концентрации компонентов, моль/л;

$[Na_2O]$, $[K_2O]$ – объёмные концентрации компонентов, г/л;

62 и 94 – соответственно молекулярные массы Na_2O и K_2O , г/моль.

Начальный объем щелочно-алюминатного раствора в опытах № 1-6 составлял 300 мл, при этом с учётом погрешности разбавления исходного концентрированного раствора устанавливали его реальный химический состав, а также вычисляли дозировку прокалённого известкового материала для каждого эксперимента. Поскольку режим фильтрации и промывки осадка включал объединение промывных вод с фильтратом, что приводило к различию объемов конечных алюминатных растворов и исключало возможность корректного сравнения их составов, содержания Al_2O_3 , каустической и карбонатной щелочей были приведены к начальному объёму 300 мл, таблица 3.1.

Таблица 3.1 – Исходные материалы и конечные продукты при синтезе ГКАК в системах глинозёмного производства (по данным автора)

№№ опыта (образца)	$\frac{n_{Na_2O}}{n_{K_2O}}$	Начальный состав алюминатного раствора (г/л) и дозировка извести (m_{CaO}), г				Приведённый состав конечного алюминатного раствора, г/л			$m_{осадка}$, г
		$R_2O_K^*$	$R_2O_{угл}^{**}$	Al_2O_3	m_{CaO}	$R_2O_K^*$	$R_2O_{угл}^{**}$	Al_2O_3	
1	1,0/0,0	80,77	25,08	81,32	13,92	91,28	14,64	63,24	33,44
2		80,51	24,96	82,35	13,80	89,56	15,98	65,31	32,13
3		81,28	24,74	81,88	13,87	90,55	15,69	62,95	32,01
4	0,0/1,0	123,86	38,08	83,30	13,82	137,15	24,85	67,08	32,00
5		122,98	37,92	82,82	13,79	137,59	23,81	66,19	31,24
6		122,98	37,92	82,82	13,98	136,94	23,93	66,59	31,14

Примечания

* R_2O_K – принятое обозначение условного щелочного компонента по содержанию каустической щёлочи в системах, содержащих Na_2O и/или K_2O (даётся как сумма или в пересчете на один компонент).

** $R_2O_{угл}$ – аналогичное обозначение для концентрации карбонатной щёлочи в смешанных натриево-калиевых системах.

В последующем при определении количественного фазового состава твёрдого продукта синтеза гидрокарбоалюмината кальция были использованы усреднённые данные физико-химических методов анализа и содержания основных компонентов в алюминатных растворах, приведенные в таблице 3.1, что позволило

повысить точность и достоверность полученных результатов. Химический состав осадка устанавливался рентгенофлуорисцентным методом с использованием спектрометра EDX-7000P (Shimadzu), результаты которого дополнялись сведениями о содержании в нем углерода, определённого с помощью анализатора TOC-L (Shimadzu), и потерях при прокаливании (п.п.п.), обусловленных удалением кристаллогидратной и химически связанной воды и зафиксированных в ходе дериватографического анализа на приборе DTG-60 (Shimadzu) в атмосферных условиях при постоянной скорости нагрева 15 °С/мин в температурном интервале от 25 до 1000 °С, таблица 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав осадка (образца) при синтезе ГКАК в системах глинозёмного производства (по данным автора)

№№ опыта (образца)	$\frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{n_{\text{K}_2\text{O}}}$	Содержание компонентов в пересчёте на оксиды, %								
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	CO ₂	п.п.п.	прочие
1	1,0/0,0	41,34	16,21	0,15	0,11	0,12	0,07	6,41	34,73	0,85
2		42,66	15,92	0,38	0,09	0,23	0,07	5,88	33,76	1,02
3		43,03	17,74	0,18	0,08	0,25	0,14	5,86	31,59	1,14
4	0,0/1,0	42,89	15,21	0,18	0,08	0,17	0,21	5,80	35,03	0,43
5		43,84	15,97	0,32	0,12	0,24	0,26	5,95	33,03	0,27
6		44,59	15,67	0,28	0,17	0,21	0,16	5,80	32,88	0,24
7*	0,7/0,3	44,53	16,43	0,38	0,19	0,62	0,55	3,45	33,42	0,43

Примечание – проба №7 получена в производственных условиях ООО «Пикалёвский глинозёмный завод» при переработке нефелинового концентрата АО «Апатит».

Фазовый состав синтезированных твёрдых продуктов устанавливался методом рентгеновской дифракции на приборе XRD-6000 (Shimadzu) с последующей обработкой данных в специализированном программном пакете Profex, предназначенном для идентификации кристаллических компонентов порошковых материалов на основе подхода Ритвельда. Полученные результаты указывают на формирование гидрокарбоалюмината кальция в качестве доминирующей фазы, что подтверждается высокой интенсивностью его характерных рефлексов на дифрактограмме образца № 2, представленной на рисунке 3.2 и демонстрирующей единую фазовую природу всех исследованных осадков. При этом отсутствие значимых различий в межплоскостных расстояниях и интенсивностях дифракционных пиков исключает возможность определения

степени насыщения ГКАК по CO_2 данным методом, несмотря на существование его различных стехиометрических форм.

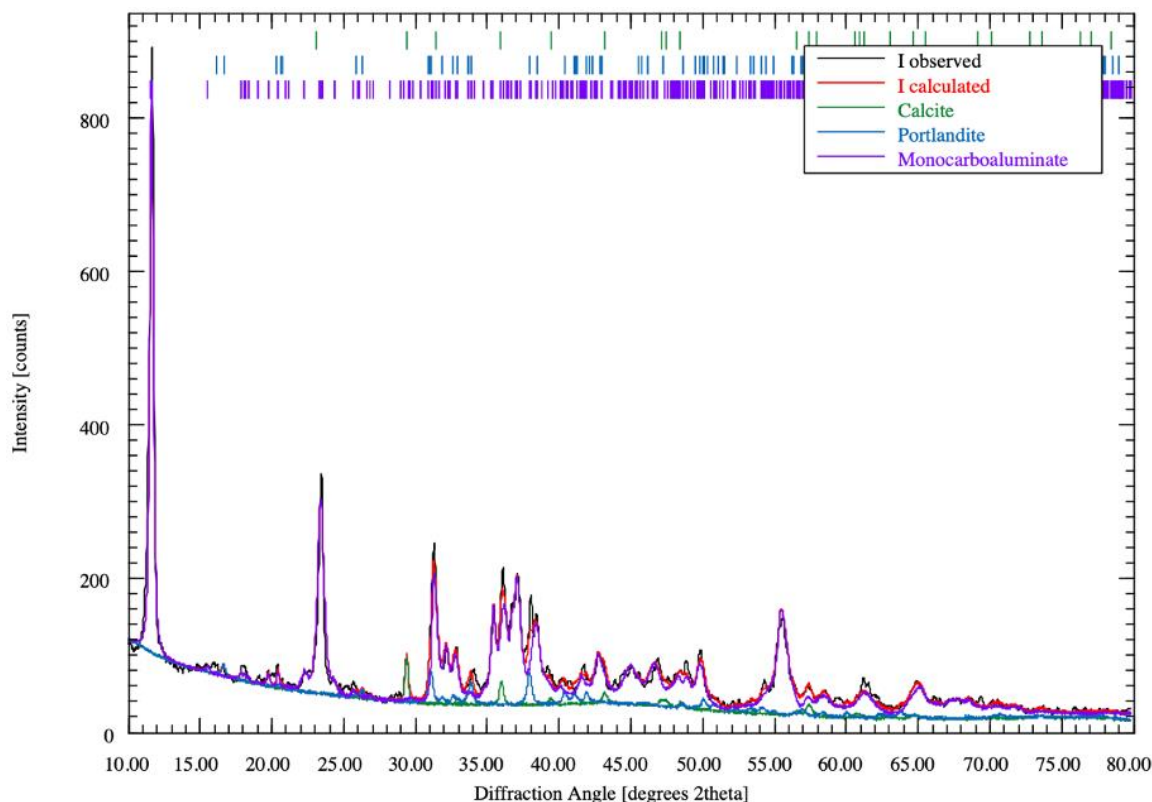


Рисунок 3.2 – Результаты рентгенофазового анализа образца № 2 (составлено автором)

Для уточнения фазового состава полученных твёрдых продуктов был выполнен их синхронный термоанализ на DTG-60 (Shimadzu) в ранее приведённых режимных параметрах. Характерные термогравиметрические (TGA) и дифференциально-термические (DTA) кривые для образцов № 2, 5 и 7 представлены на рисунке 3.3, а усреднённые результаты анализа с интерпретацией потерь массы проб с учётом соответствующих фазовых превращений приведены в таблице 3.3. Наблюдаемое поведение синтезированных образцов ГКАК при термическом нагреве хорошо согласуется с представлениями о разложении сложных алюмокарбонатов щелочноземельных металлов, изложенных в работе [61], и отражает многостадийный характер структурных и составных превращений, обусловленных совокупностью широкого ряда физико-химических процессов. Так, на ранних стадиях обработки кристаллических осадков по мере повышения температуры происходит ступенчатая дегидратация гидрокарбоалюмината кальция, завершающаяся при 400-410 °С и сопровождающаяся дестабилизацией его слоистой структуры, частичным разрушением исходной фазы с образованием

$C_{12}A_7$, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ и сокращением межплоскостных расстояний. При дальнейшем нагреве в интервале 420-520 °С фиксируется чётко выраженный эндотермический эффект, соответствующий термическому разложению $Ca(OH)_2$ с получением оксида кальция и выделением химически связанной воды [71]. Последующая термообработка твёрдых продуктов приводит к удалению остаточных гидроксильных групп из кристаллической решетки ГКАК, что сопровождается перестройкой его локального атомного окружения и формированием низкоосновного алюмината кальция $C_{12}A_7$. Данное превращение проявляется в виде характерной ступени и эндотермического пика соответственно на кривых TGA и DTA в диапазоне температур от 530 до 630 °С. Наряду с этим завершающий тепловой отклик, наблюдаемый с широким интервале 630-850 °С, обусловлен диссоциацией карбоната кальция, сопровождающейся полным выделением CO_2 и образованием устойчивой кристаллической фазы CaO . В дополнении к рентгенофазовому анализу, по результатам синхронного термоанализа можно отметить отсутствие на дифференциальных кривых нагревания эффектов при температуре 300-330 °С, характерных для разложения кубического трёхкальцевого гидроалюмината (C_3AH_6), что позволяет исключить присутствие указанного соединения в анализируемых пробах и свидетельствует о высокой устойчивости синтезированных образцов ГКАК к фазовому переходу с образованием ТКГА [89, 107].

Таблица 3.3 – Потери массы образца и соответствующие им фазовые превращения в температурном диапазоне от 25 °С до 1000 °С (по данным автора)

№№ опыта (образца)	Потери массы образца при характерных термохимических превращениях, %			
	Удаление кристаллогидратной воды, (110-400) ± 10 °С	Диссоциация $Ca(OH)_2$, (420-520) ± 20 °С	Удаление химически связанной воды, (540-620) ± 10 °С	Диссоциация $CaCO_3$, (650-830) ± 20 °С
1	31,81	1,64	1,28	6,41
2	30,82	2,41	0,53	5,88
3	29,69	1,07	0,83	5,86
Среднее, 1-3	30,77	1,71	0,88	6,05
4	30,26	2,76	2,01	5,80
5	29,45	1,94	1,64	5,95
6	28,76	2,37	1,75	5,80
Среднее, 4-6	29,49	2,36	1,80	5,85
7	30,81	2,61	0,00	3,45

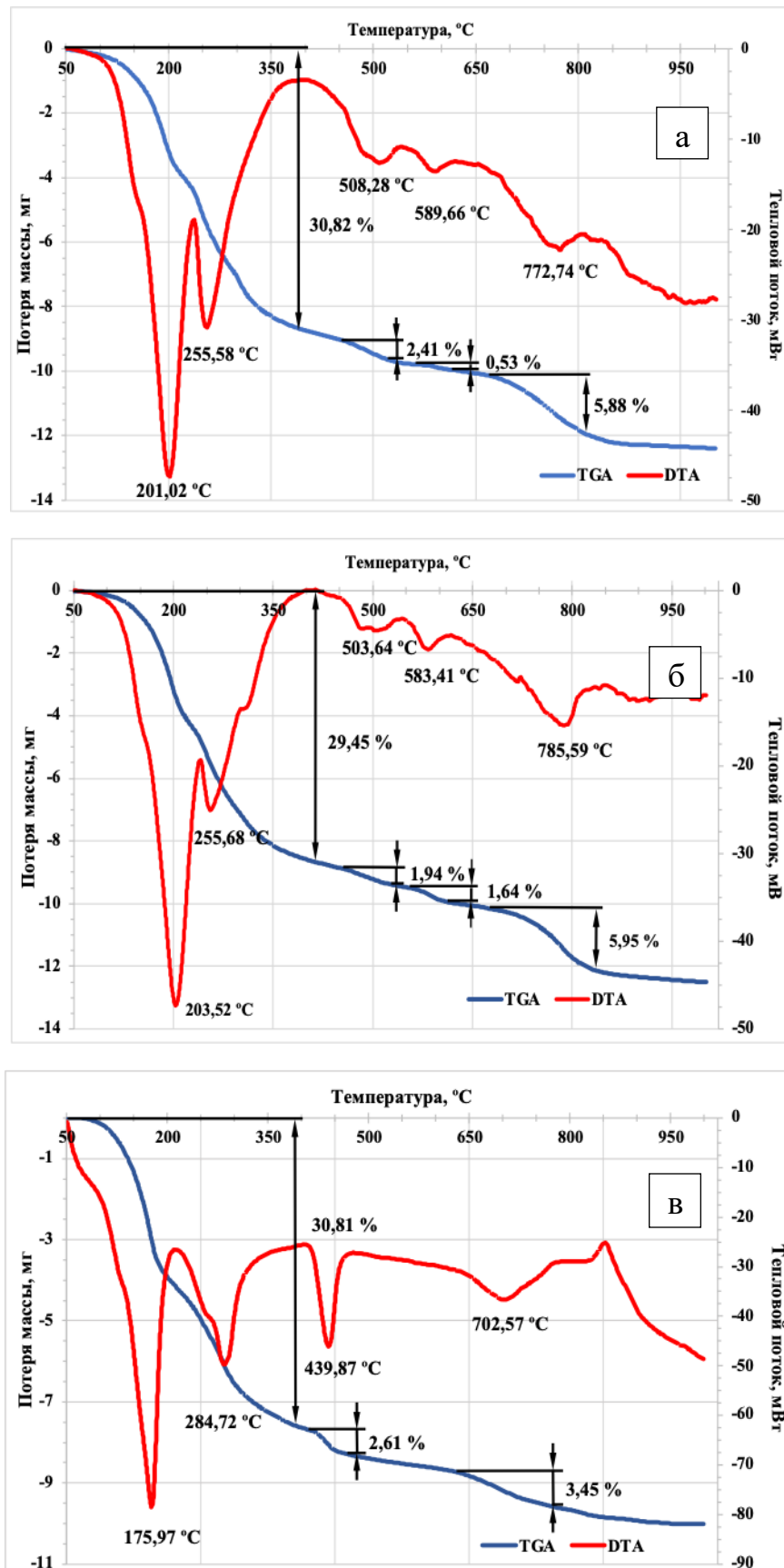


Рисунок 3.3 – Результаты синхронного термоанализа образцов, полученных при различной мольной доле щелочных металлов в алюминатном растворе: а – № 2; б – № 5; в – 7 (составлено автором)

Экспериментальные результаты в значительной степени дополняют теоретические представления и результаты рентгеновской дифракции о качественном фазовом составе синтезированных образцов, что позволяет воспользоваться расчётными уравнениями (3.2-3.6) для определения количественного содержания фаз в твёрдом продукте и стехиометрического состава ГКАК на моль Al_2O_3 , приведённые в таблицах 3.4 и 3.5 соответственно. При этом составы полученных гидрокарбоалюминатов кальция демонстрируют как сходство, так и существенные различия, которые могут быть обусловлены природой катиона щелочного металла в алюминатном растворе и особенностями технологического режима, что характерно для формирования карбоалюминатной суспензии в производственных условиях.

Таблица 3.4 – Количественный фазовый состав осадка (образца) при синтезе ГКАК в алюминатных растворах глинозёмного производства (по данным автора)

№№ опыта (образца)	Количественный фазовый состав синтезированных образцов, %				
	ГКАК	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	прочие	ИТОГО
1	90,83	6,75	1,12	1,30	100,00
2	87,94	9,92	0,35	1,79	100,00
3	92,50	4,40	1,31	1,79	100,00
Среднее, 1-3	90,43	7,02	0,93	1,62	100,00
4	85,98	11,36	1,59	1,07	100,00
5	85,96	7,98	4,85	1,21	100,00
6	84,19	9,76	4,99	1,06	100,00
Среднее, 4-6	85,37	9,70	3,81	1,11	100,00
7	86,52	10,73	0,58	2,17	100,00

Таблица 3.5 – Расчётный стехиометрический состав ГКАК в синтезированных образцах (по данным автора)

№№ опыта (образца)	Стехиометрическая формула ГКАК на моль Al_2O_3	Степень конверсии CaO в ГКАК, %	Выход ГКАК на единицу CaO , %
1	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,85CO_2 \cdot 11,56H_2O$	86,89	218,21
2	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83CO_2 \cdot 11,16H_2O$	82,66	204,75
3	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,69CO_2 \cdot 9,75H_2O$	91,35	213,53
Среднее, 1-3	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,79CO_2 \cdot 10,82H_2O$	86,97	212,16
4	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,78CO_2 \cdot 12,02H_2O$	74,19	199,08
5	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,55CO_2 \cdot 11,03H_2O$	81,60	194,73
6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,53CO_2 \cdot 11,03H_2O$	78,62	187,53
Среднее, 4-6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,62CO_2 \cdot 11,36H_2O$	79,04	193,78
7	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,45CO_2 \cdot 10,62H_2O$	—	—

Исследование гранулометрического состава осадков было выполнено с использованием лазерного анализатора частиц Микросайзер 201С, а его результаты представлены на рисунке 3.4 и в таблице 3.6. Полученные данные свидетельствуют о наличии в промышленном образце фракций материала повышенной крупности, что может быть связано с высокотемпературным режимом обжига известняка, приводящим в результате «пережога» к снижению химической активности извести и, как следствие, увлечению непрореагировавших частиц в известковое молоко на стадии гашения. Распределение по крупности лабораторных осадков имеет незначительные отличия, что позволяет говорить о сходстве механизмов и ростовых процессов их формирования. Наряду с этим достаточно сложный характер гранулометрического состава твёрдых продуктов свидетельствует о многостадийности массовой кристаллизации гидрокарбоалюмината кальция в среде сильных электролитов как на этапе предварительной подготовки исходных материалов, так и непосредственно при их синтезе.

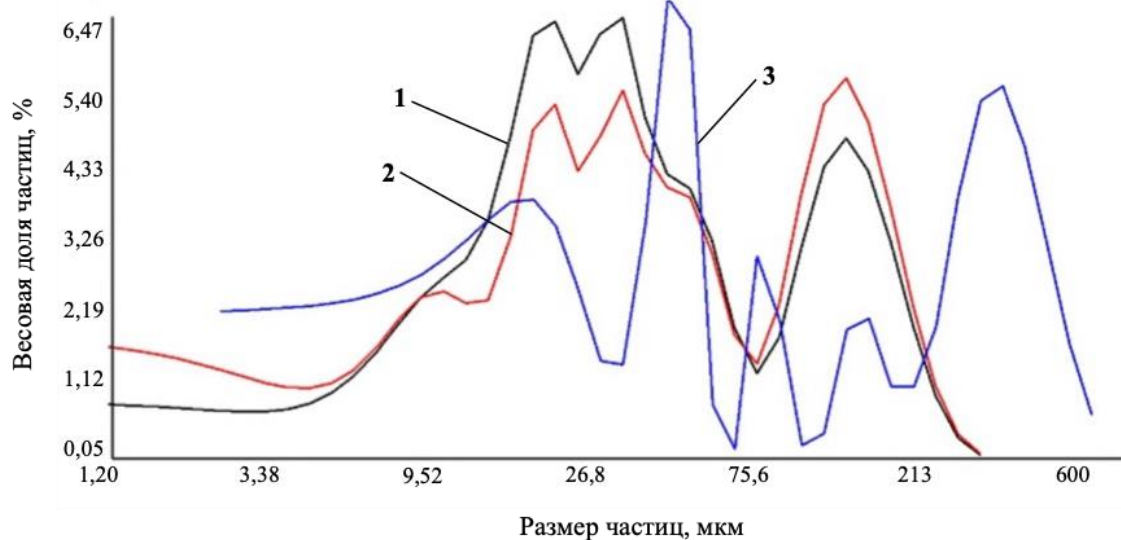


Рисунок 3.4 – Распределение по крупности частиц в твёрдых продуктах, полученных в лабораторных и промышленных условиях: 1 – усреднённые показатели для образцов № 1–3; 2 – усреднённые показатели для образцов № 4–6; 3 – № 7 (составлено автором)

Таблица 3.6 – Гранулометрический состав осадка (образца) при синтезе ГКАК в щелочных алюминатных растворах глинозёмного производства (по данным автора)

№№ опыта (образца)	Размер частиц, мкм									
	d ₁₀	d ₂₀	d ₃₀	d ₄₀	d ₅₀	d ₆₀	d ₇₀	d ₈₀	d ₉₀	d ₁₀₀
Среднее, 1-3	6,84	12,4	17,3	21,8	27,7	35,2	49,5	93,7	132	300
Среднее, 4-6	3,36	9,12	15,9	21,6	29,5	40,2	64,2	106	138	300
7	4,81	8,55	13,5	20,4	36,1	47,1	136	249	335	600

Для уточнения структурно-текстурных особенностей образцов, полученных при различной мольной доле щелочных металлов в алюминатном растворе, был выполнен их сравнительный анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA и напылительной установки Q150R E Plus производства Quorum Technologies Ltd, рисунок 3.5. Полученные результаты демонстрируют большую степень окристаллизованности твёрдого продукта в условиях промышленного синтеза, что обусловлено меньшим пересыщением реакционной среды по СаО, вызванным пониженной скоростью растворения оксида кальция вследствие его пассивации при высокотемпературном обжиге известняка, а также повышенным на 10°C технологическим режимом получения сложных алюмокарбонатов по сравнению с лабораторными параметрами, что приводит к снижению равновесной концентрации СаО и тем самым уменьшению движущей силы формирования малорастворимого ГКАК [9]. При этом синтезированные образцы характеризуются близкой кристаллической структурой, однако осадки, полученные в натриевых алюминатных растворах, отличаются более высокой сформированностью индивидов. Такое морфологическое отличие, вероятно, обусловлено пониженной метастабильной устойчивостью калийсодержащих алюминатных растворов относительно натриевой системы глинозёмного производства вследствие уменьшения гидратированного ионного радиуса катиона с ростом атомной массы щелочного металла, что в этом ряду приводит к соответствующему снижению вязкости реакционной среды, определяющей интенсивность зародышеобразования и ростовых процессов.

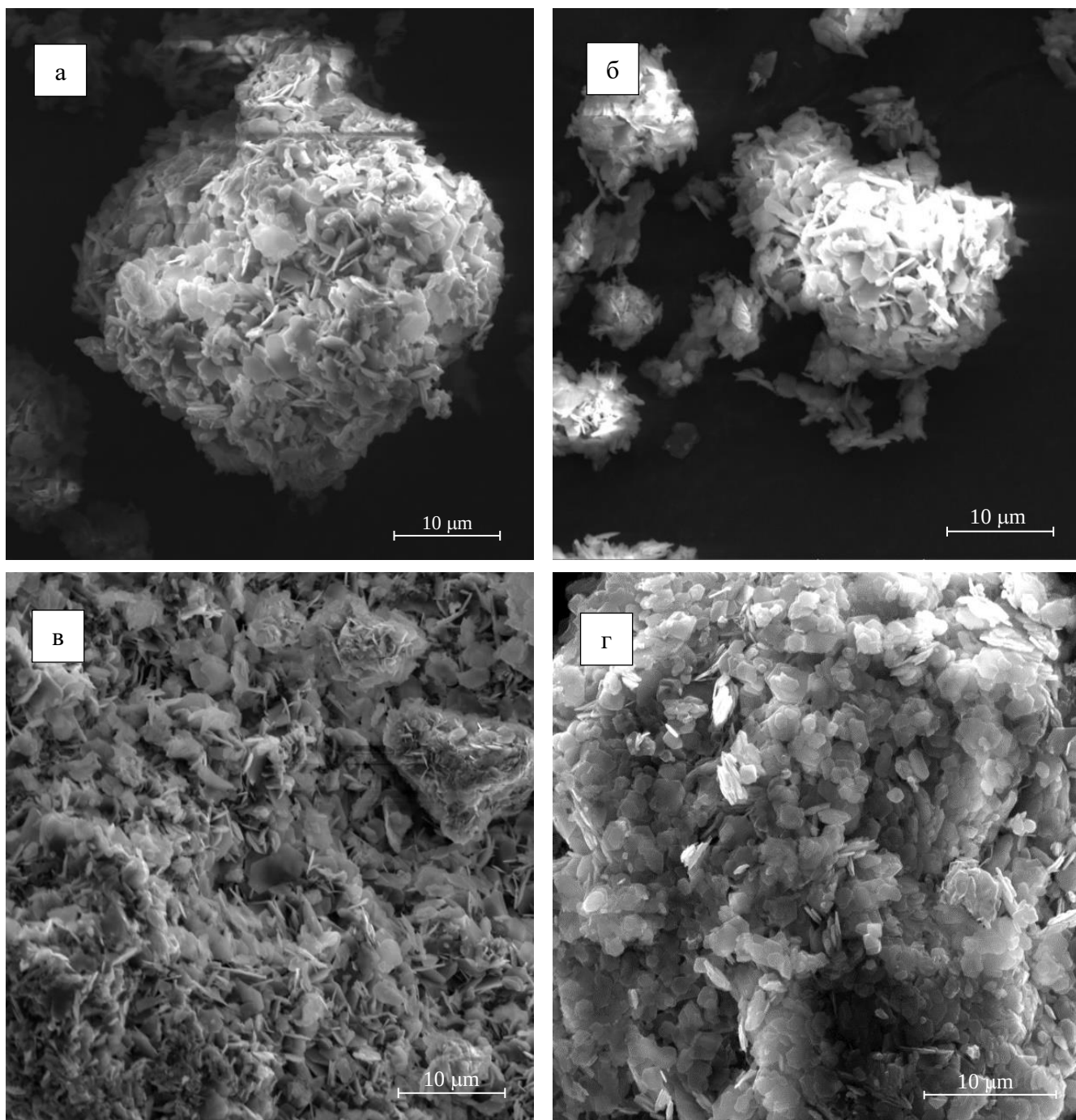


Рисунок 3.5 – Электронные микрофотографии образцов, полученных при различной мольной доли щелочных металлов в алюминатном растворе: а – $n_{\text{Na}_2\text{O}}=1,0$; б, в – $n_{\text{K}_2\text{O}}=1,0$; г – $n_{\text{Na}_2\text{O}}=0,7$ (фото автора)

3.3 Выводы по Главе 3

Результаты экспериментальных исследований, представленных в третьей главе, позволяют сделать следующие выводы по влиянию природы катиона щелочного металла на процесс формирования сложных алюмокарбонатов кальция:

1. Установлены заметные отличия в показателях лабораторного синтеза гидрокарбоалюминатов кальция в натриевых и калиевых алюминатных растворах по степени конверсии оксида кальция в ГКАК, содержанию ключевой кристаллической фазы в осадке и стехиометрии его насыщения по CO_2 , составляющей соответственно 0,79 и 0,62 моль, а для промышленного образца – 0,45 моль, вследствие изменения физико-химических и технологических условий синтеза.

2. Показана возможность результативного синтеза ГКАК в системах глинозёмного производства независимо от природы алюмосиликата и, как следствие, содержания катионов натрия и калия в технологических растворах, что создаёт предпосылки для его получения как при переработке бесщелочного алюминиевого сырья с использованием натрий алюминатных растворов, так и щелочных горных пород, в частности ультракалиевого сырья, с зависимым мольным соотношением ионов Na^+ и K^+ в реакционной среде.

3. Морфологические и гранулометрические характеристики образцов достаточно близки, однако имеются некоторые различия в структуре агрегатов, степени окристаллизованности и размере индивидов, что находит непосредственное отражение в таком показателе, как распределение частиц твёрдого продукта по крупности, сложный профиль которого может быть обусловлен многостадийностью формирования фракционного состава под влиянием ряда независимых факторов.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ДВОЙНЫХ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНОГО И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА В ЧАСТНЫХ РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Несмотря на заметное место щелочного алюмосиликатного сырья в отечественном производственном секторе и значительный вклад исследовательских коллективов в улучшение показателей его переработки, сохраняется существенная неопределенность в решении вопросов эмиссии парниковых газов и накопления производственных отходов в результате использования природного известняка как одного из ключевых компонентов технологического процесса [21, 48, 100, 125]. Получение оборотного известкового материала, удовлетворяющего требованиям по содержанию кремнезёма (менее 3%), предполагает реализацию процесса углекислотной конверсии силикатно-кальциевого шлама на основе синтеза двойных карбонатов кальция и натрия, что создаёт необходимые предпосылки для повторного использования регенерированного материала в качестве замены природного известняка на перделе приготовления известняково-нефелиновой шихты и сырьевой портландцементной смеси, а также синтеза ГКАК. Несмотря на высокую степень конверсии карбоната кальция, образовавшийся твёрдый продукт характеризуется мелкодисперсной структурой с размером зёрен 20-30 мкм, что лимитирует глубину отделения ключевого компонента от силикатной фазы и предопределяет целесообразность синтеза двойных карбонатов в виде крупнокристаллических агрегатов с малым диффузионным сопротивлением [1]. Реализация данного подхода способствует повышению комплексности использования низкачественного алюминиевого сырья и качества основной и попутной продукции за счёт создания условий для эффективного разделения и выделения структурных составляющих в рамках глинозёмного производства. Таким образом, задачей выполненного исследования стало установление кинетических закономерностей, протекающих в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в том числе выявление морфологических и ростовых особенностей формирования пирссонита под влиянием технологически значимых факторов процесса.

4.1 Исследование влияния природы известкового компонента на физико-химические показатели синтеза двойных карбонатов

Экспериментальные работы по установлению влияния природы известкового компонента на формирование двойных карбонатов щелочного и щелочноземельного металла в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ включали лабораторный синтез пирссонита применительно к условиям содовой конверсии нефелинового шлама с последующим термостатированием твёрдого продукта и исследованием полученных на различных стадиях образцов методами синхронного термоанализа, рентгеновской дифрактометрии, лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопией, рисунок 4.1.

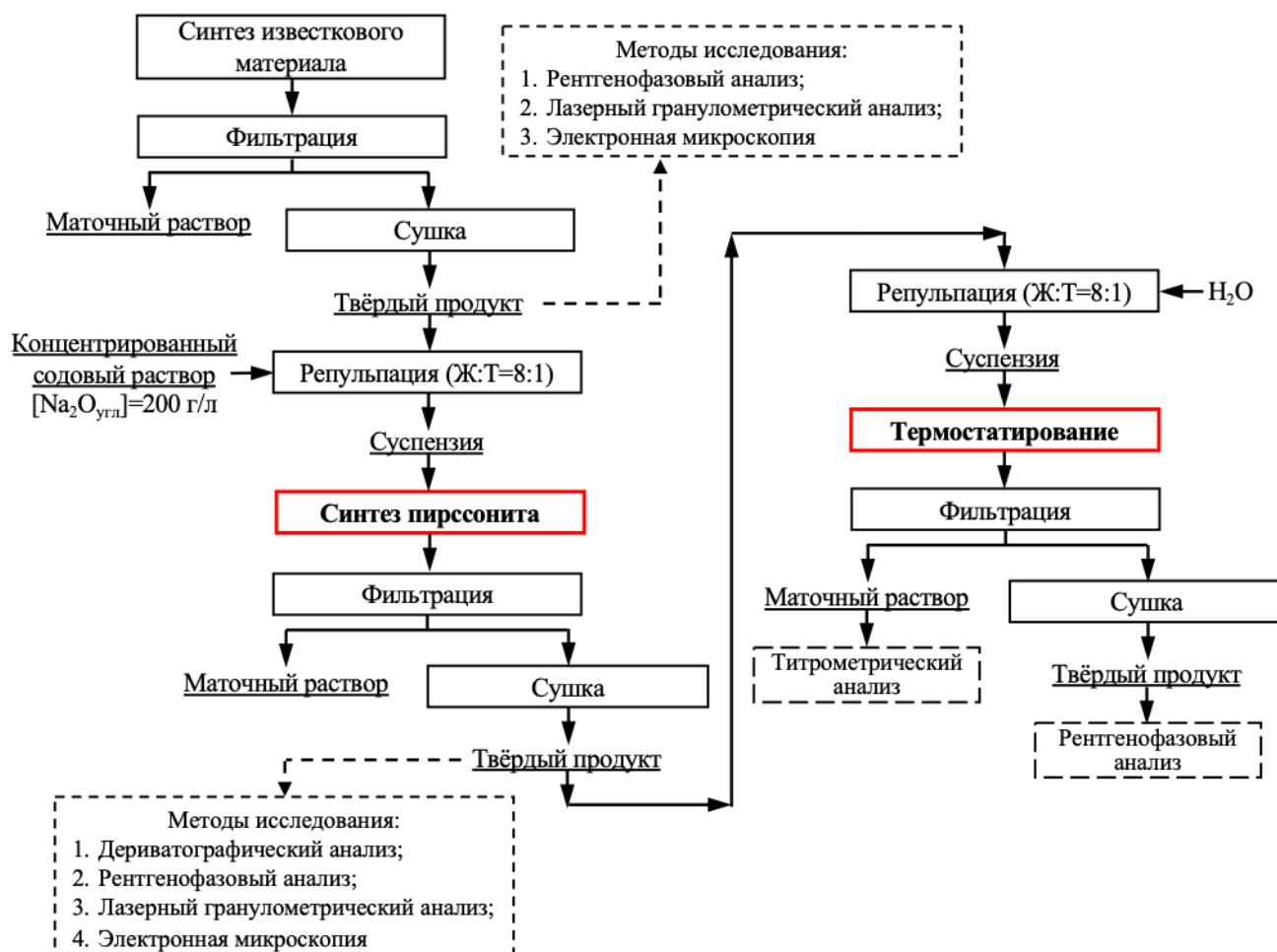


Рисунок 4.1 – Схема постановки экспериментов по синтезу двойных карбонатов щелочного и щелочноземельного металла (составлено автором)

В качестве исходных известковых материалов использовали синтезированные кальцит, арагонит и гидроксид кальция, характеризующиеся различной кристаллической структурой, определяющей параметры

зародышеобразования и роста агрегатов. Методы получения соответствующих полиморфных модификаций карбоната кальция основывались на необходимости обеспечения термодинамической устойчивости целевой фазы в реакционной системе, что обусловило использование дифференцированных технологических решений для стабилизации равновесных и метастабильных состояний. В этой связи синтез устойчивой фазы кальцита осуществляли методом химического осаждения из водных растворов аналитически чистых реагентов (CaCl_2 – «ч», K_2CO_3 – «хч»), смешиваемых в стехиометрическом соотношении при атмосферных условиях, что способствовало формированию чистого кристаллического продукта без применения специализированного лабораторного оборудования и строгого мониторинга характеристик среды [83, 116]. В то же время метастабильную модификацию CaCO_3 (арагонит) получали посредством водной карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки «хч» в одnoreакторной системе AutoLab компании HEL, оснащенной стальным реактором ёмкостью 2 литра и обеспечивающей проведение процесса при нормальном давлении в режиме контролируемого гидродинамического перемешивания пульпы с возвратом конденсата и поддержанием температуры с точностью до $0,1^\circ\text{C}$. Барботаж газовой смеси с объемным содержанием CO_2 на уровне 12-14 % через слой пульпы при соотношении Ж:Т=10 проводили при расходе 1,5 л/мин и температуре 75°C в течение 2,5 ч, что способствовало достижению максимального выхода арагонита в системе $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ за счёт управления кинетикой кристаллизации [1, 75, 135]. Наряду с этим гидроксид кальция синтезировали методом обменного разложения из водных растворов препаратов CaCl_2 и КОН квалификации «ч» и «хч» соответственно, взятых в стехиометрических количествах, при атмосферных условиях. По окончании процесса суспензии подвергали вакуумному фильтрованию с последующей многократной промывкой осадков до остаточного содержания щелочных компонентов менее 1,0 масс. % и сушке при 110°C до постоянной массы для изучения морфологии и применения в качестве исходных известковых материалов при синтезе двойных карбонатных солей.

Исследование гранулометрического состава известковых компонентов различной природы было выполнено с использованием лазерного анализатора

Malvern Mastersizer 2000 с модулем диспергирования Hydro 2000G в режиме ультразвуковой дезагрегации, а его результаты представлены на рисунке 4.2. Полученные данные свидетельствуют о существенных различиях в профиле распределения частиц исследуемых образцов по крупности, при этом для кальцита (кривая 1) характерно полимодальное распределение с узким доминирующим максимумом в интервале 3-9 мкм и незначительным «плечом» в области мелкой фракции, что указывает на высокую концентрацию основной массы материала в ограниченном диапазоне размеров при полном отсутствии грубодисперсных агрегатов в структуре пробы. В то же время фракционный состав синтезированного арагонита (кривая 2) отличается значительной полидисперсностью с основным пиком в области 5-11 мкм и развитым «хвостом» в зоне крупных частиц (свыше 100 мкм), наличие которых свидетельствует о морфологической неоднородности указанной твёрдой фазы в сравнении с устойчивой модификацией карбоната кальция. При этом специфический характер дифференциального профиля распределения частиц гидроксида кальция проявляется в выраженной бимодальности с основным максимумом в диапазоне 30-50 мкм, причём установленное значение медианного диаметра ($d_{50} \approx 20$ мкм) обусловлено процессами интенсивной вторичной агрегации первичных кристаллов при сушке материала, приводящей к формированию прочных сростков и закономерному увеличению кажущегося размера агрегатов.

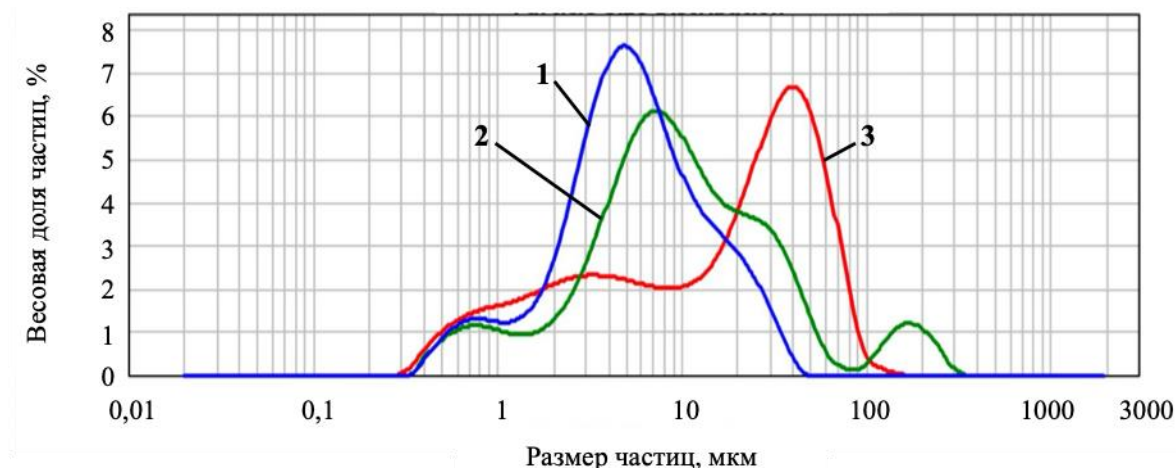


Рисунок 4.2 – Распределение по крупности частиц в известковых материалах различной природы: 1 – CaCO_3 (кальцит); 2 – CaCO_3 (аравонит); 3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (составлено автором)

Структурно-морфологические особенности синтезированных известковых материалов были установлены с использованием сканирующего электронного

микроскопа TESCAN VEGA и напылительной установки Q150R E Plus производства Quorum Technologies Ltd. Полученные результаты демонстрируют высокую степень окристаллизованности индивидов кальцита (рисунок 4.3, а), характеризующихся выраженным ромбоэдрическим габитусом, при этом отсутствие склонности к агрегации подтверждает термодинамическую устойчивость указанной полиморфной модификации CaCO_3 и завершённость ростовых процессов в условиях синтеза. В свою очередь, микроструктура арагонита (рисунок 4.3, б) представлена совокупностью тонких игольчатых кристаллов, вытянутых вдоль доминирующей оси вследствие анизотропного роста в условиях значительного пересыщения реакционной среды и кинетического контроля, что способствует образованию сложных пространственно-развитых ансамблей. В отличие от указанных карбонатных фаз, морфология Ca(OH)_2 характеризуется наличием пористых агломератов неправильной конфигурации, состоящих из ультрадисперсных первичных частиц, высокая поверхностная энергия которых интенсифицирует процессы вторичной агрегации при сушке материала, приводя к образованию прочных сrostков и закономерному увеличению их эффективного размера. Такие структурно-текстурные особенности синтетического гидроксида кальция обуславливают увеличение эквивалентного диаметра агломератов, что коррелирует с бимодальным характером распределения частиц по размерам.

Синтез двойных карбонатных солей осуществляли посредством гидрохимической конверсии полученных известковых компонентов в концентрированных содовых растворах, предполагающей их фазовую трансформацию в твёрдое соединение – пирссонит ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Процесс формирования двойных карбонатных солей в условиях значительного пересыщения кристаллообразующей среды осуществляли с использованием многофункциональной платформы HEL AutoMate, оснащенной четырьмя реакторами из нержавеющей стали объемом 0,5 л каждый, а также обеспечивающей параллельное проведение процессов при атмосферном давлении в режиме прецизионного контроля гидродинамических и температурных параметров ($\pm 0,1$ °C) с системой возврата конденсата.

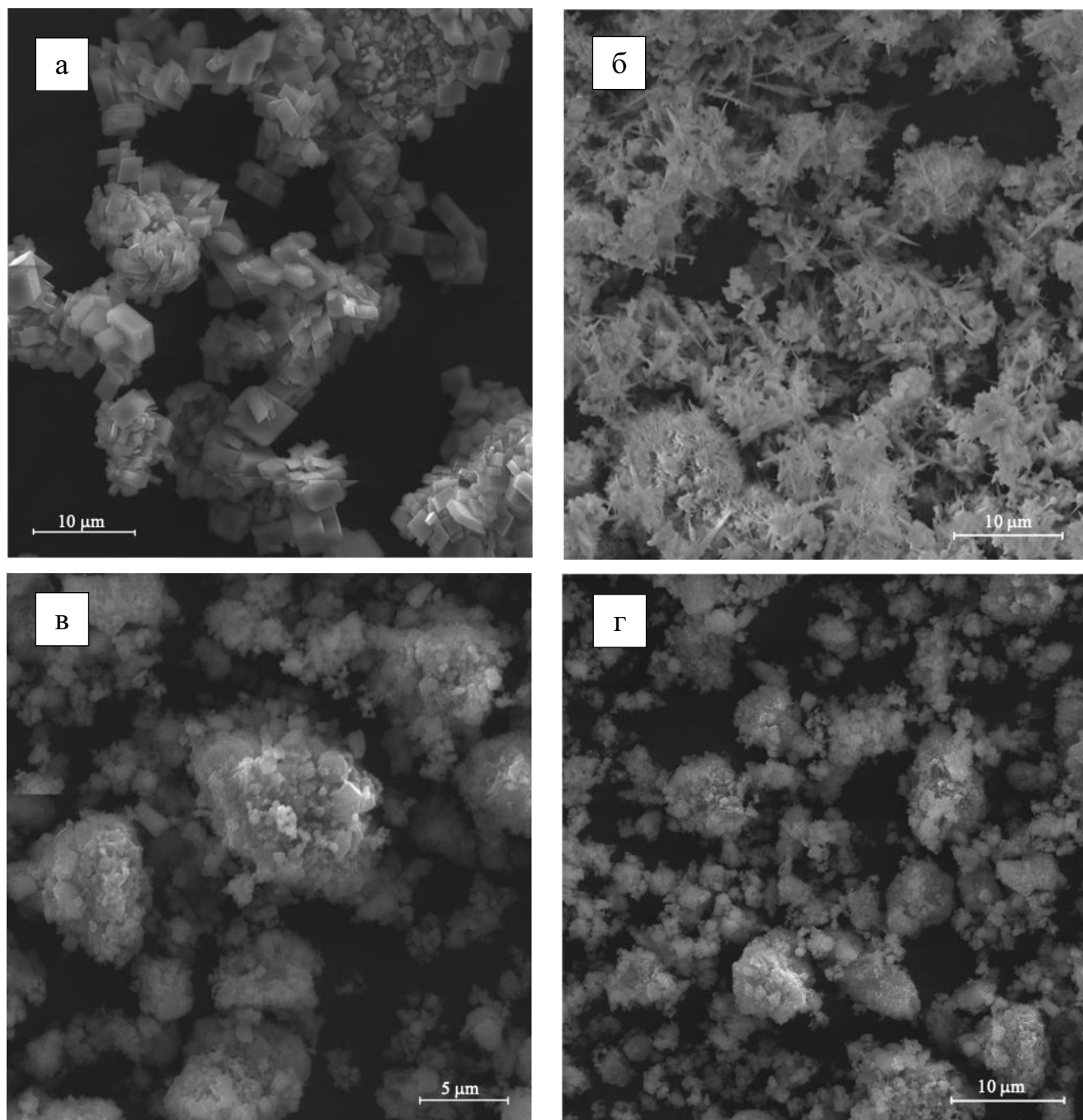


Рисунок 4.3 – Электронные микрофотографии известковых материалов различной природы:
а – CaCO_3 (кальцит); б – CaCO_3 (арагонит); в, г – Ca(OH)_2 (фото автора)

Независимо от природы известкового материала процесс карбонатной гидрохимической конверсии с образованием пирссонита проводили в однотипных условиях при температуре $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ж:Т=8 с применением содового раствора с концентрацией углекислой щёлочи ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$) на уровне 200 г/л. Приготовление рабочего раствора заданного химического состава осуществляли с использованием высокочистого препарата Na_2CO_3 и контролем содержания основного компонента методом кислотно-основного титрования [56]. Для установления кинетических закономерностей фазового превращения исходного компонента в целевой продукт

продолжительность взаимодействия варьировали в интервале от 1 до 6 часов с фиксацией промежуточных точек отбора проб через 2 и 4 часа после начала эксперимента. Наряду с этим выбор указанных технологических режимов обусловлен термодинамической устойчивостью пирссонита как доминирующей твёрдой фазы в системе $\text{CaO-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, а также интенсификацией процесса конверсии при достижении необходимой степени пересыщения среды, исключающей вероятность кристаллизации сопутствующих метастабильных соединений [1]. По окончании изотермической выдержки пульпу подвергали вакуумному фильтрованию, осадок промывали дистиллированной водой и сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы для последующего исследования физико-химическими методами. При этом состав, гранулометрические и морфологические характеристики твёрдых продуктов определяли методами синхронного термоанализа, рентгенофазового анализа, лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Для установления массовой доли целевой фазы в полученных осадках проводили селективное гидролитическое разложение пирссонита, основанное на существенном различии кинетических параметров деструкции кристаллических решеток при заданных технологических режимах в системе $\text{CaO-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [1]. Реализация данного процесса с использованием ранее описанной multifunctionальной платформы AutoMate компании HEL при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$, Ж:Т=8 и контролируемом агитационном перемешивании пульпы в течение 6 часов обеспечивала полный распад двойной соли с количественным переходом натриевой составляющей в маточный раствор и формированием вторичного осадка карбоната кальция при сохранении стабильности структуры сопутствующих твёрдых химических соединений. По завершении термостатирования суспензию подвергали фильтрованию под вакуумом с последующей многократной промывкой кристаллической фазы дистиллированной водой и сушкой при $110\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы образца для идентификации структуры и фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии, а фильтрат анализировали на содержание углекислой щёлочи ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$) кислотно-основным титрованием.

Стехиометрическая интерпретация экспериментальных данных базировалась на наблюдении фиксированного молярного соотношения структурных компонентов

в решётке пирссонита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при расчёте материального баланса по четырём составляющим, в частности Na_2O , CaO , CO_2 и H_2O , участвующих в исследуемых процессах. Данный расчётный алгоритм обеспечивал косвенное установление содержания связанного карбоната кальция и кристаллогидратной воды в аналитической навеске без их прямого физического разделения в многокомпонентном осадке, что гарантировало прецизионную оценку фазового распределения в продуктах синтеза. Вычисленные значения массовой доли целевого соединения в образцах были приведены к общему выходу твёрдой фазы, зафиксированному гравиметрическим методом по окончании эксперимента, что позволяло экстраполировать результаты локального анализа на весь объем полученного материала.

Комплексная характеристика продуктов синтеза двойных карбонатных солей с использованием известковых материалов различной природы

При выполнении экспериментальных исследований был использован метод сопоставительного анализа, позволивший установить корреляцию между природой известкового компонента и кинетическими закономерностями фазовых превращений с образованием пирссонита, а также выявить структурно-морфологические особенности формирования твёрдых продуктов. С целью обеспечения сопоставимости результатов начальный объем содового раствора во всей серии опытов был фиксированным и составлял 250 мл, при этом для каждой группы экспериментов, соответствующих определенному типу кальцийсодержащего реагента, осуществляли автономное приготовление содового раствора с предварительной стандартизацией концентрации основного компонента. Ввиду высокой сходимости фактических содержаний углекислой щёлочи в реакционной среде и их незначительного отклонения от заданной технологическими параметрами номинальной концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$, дозировка синтетического известкового материала осуществлялась в идентичном количестве для каждого эксперимента. Поскольку при последующем гидролитическом разложении кристаллических осадков, полученных в результате гетерогенного взаимодействия исходных компонентов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, режим фильтрации и промывки твёрдой фазы включал объединение промывных вод с фильтратом, что приводило к различию конечных объемов маточных растворов,

содержание карбонатной щёлочи было приведено к начальному объёму 250 мл, таблица 4.1.

Таблица 4.1 – Исходные материалы и продукты синтеза двойных карбонатных солей с использованием известковых компонентов различной природы (по данным автора)

№№ опытов	Тип известкового компонента	Время процесса, ч	Параметры исходной реакционной смеси		Характеристики продуктов синтеза	
			Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в содовом растворе, г/л	Дозировка известкового материала в пересчёте на CaO , г	Приведённая концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в содовом растворе, г/л	$m_{\text{осадка}}$, г
1	CaCO_3 (кальцит)	1	199,56	22,05	199,44	39,44
2		2	199,56	22,05	199,22	39,57
3		4	199,56	22,05	198,78	39,82
4		6	199,56	22,05	197,65	40,46
5	CaCO_3 (арагонит)	1	199,63	22,05	199,07	39,65
6		2	199,63	22,05	198,87	39,76
7		4	199,63	22,05	198,36	40,09
8		6	199,63	22,05	196,22	41,32
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1	199,95	29,79	199,02	47,55
10		2	199,95	29,79	198,48	48,57
11		4	199,95	29,79	191,30	54,02
12		6	199,95	29,79	171,81	69,32

Для идентификации целевой кристаллической фазы – пирссонита – полученные во всей серии экспериментов твёрдые продукты синтеза двойных карбонатных солей были исследованы комплексом физико-химических методов анализа. Фазовый состав осадков устанавливался с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu) с последующей обработкой дифрактограмм в специализированном программном обеспечении Profex. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии природы известкового компонента на скорость формирования кристаллической структуры пирссонита в условиях значительного пересыщения реакционной среды и, как следствие, интенсивность характерных для целевой фазы аналитических сигналов во всех исследуемых образцах. Наряду с этим минимальная высота характерных для двойной карбонатной соли дифракционных максимумов, находящихся на уровне фоновых значений, присуща твёрдым продуктам гидрохимического взаимодействия при участии кальцита, в то время как использование арагонита приводит лишь к незначительному росту интенсивности соответствующих рефлексов. Это

свидетельствует об относительно низкой реакционной способности рассматриваемых полиморфных модификаций карбоната кальция к фазовой трансформации в упорядоченную кристаллическую структуру целевого химического соединения в исследуемых технологических условиях. Вместе с тем наиболее выраженная интенсивность характерных для пирссонита рефлексов во всех контрольных временных точках наблюдается при реализации синтеза с применением осажденного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что указывает на его высокую химическую активность и способствует достижению максимального выхода двойной карбонатной соли в твёрдую фазу по сравнению с полиморфными формами CaCO_3 . В качестве репрезентативного примера, иллюстрирующего глубокую степень фазовой трансформации в рассматриваемой системе, на рисунке 4.4 приведена дифрактограмма образца, полученного на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при предельной продолжительности гидрохимической обработки.

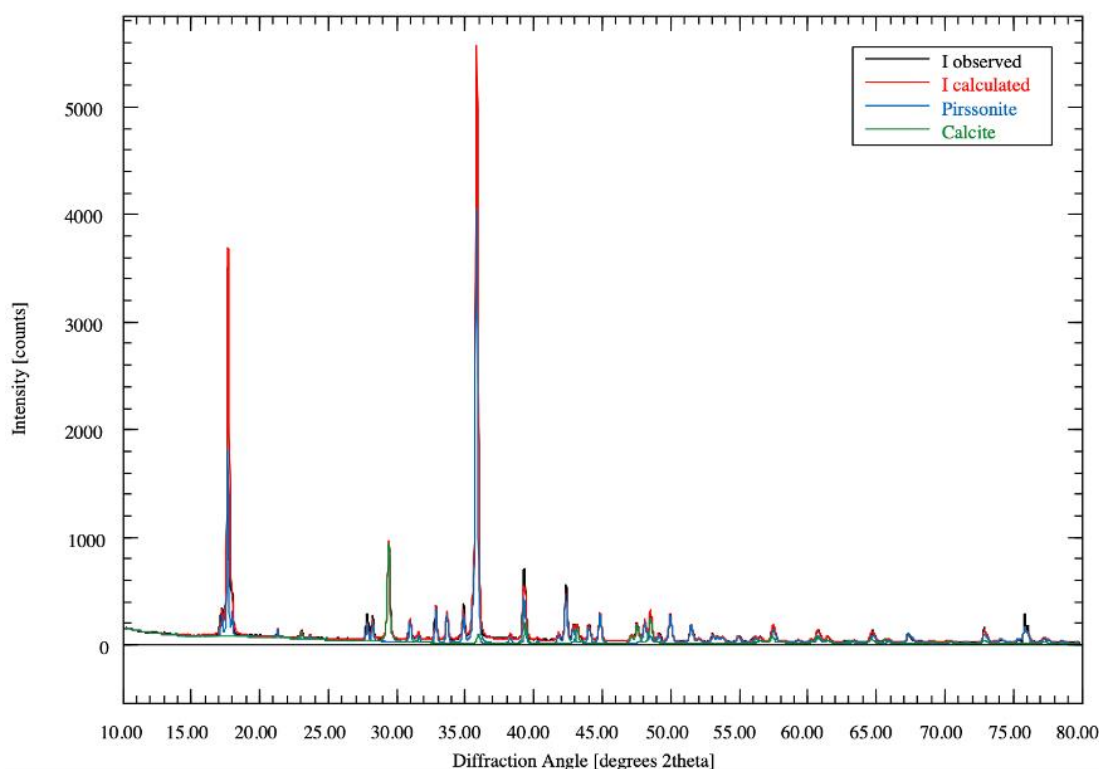


Рисунок 4.4 – Результаты рентгенофазового анализа продукта синтеза пирссонита на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после 6 часов гидрохимической обработки (составлено автором)

В последующем для подтверждения фазового состава полученных твёрдых продуктов был выполнен синхронный термический анализ на приборе SDT Q600 фирмы TA Instruments в атмосферных условиях при постоянной скорости нагрева $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне от 25 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Представленные на

рисунке 4.5 термогравиметрические (TGA) и дифференциально-термические (DTA) кривые образцов синтеза двойных карбонатов с использованием гидроксида кальция в качестве исходного известкового компонента наглядно демонстрируют эволюцию тепловых эффектов, что выражается в монотонном возрастании интенсивности сигналов при увеличении продолжительности химического взаимодействия.

При этом наблюдаемое термическое поведение выделившихся кристаллических осадков хорошо согласуется с фундаментальными представлениями о разложении двойных карбонатных солей щелочных и щелочноземельных металлов, изложенными в международных работах [91, 96, 127], и отражает многостадийный характер структурных и составных превращений, обусловленных совокупностью сопряженных физико-химических процессов. Так, на начальных этапах нагрева синтезированных продуктов по мере повышения температуры происходит полная дегидратация пирссонита, завершающаяся при 290-300 °C и обеспечивающая образование безводной формы соединения (α - $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) с гексагональной кристаллической решеткой. При дальнейшем термическом воздействии в интервалах 370-420 °C и 430-450 °C фиксируются два последовательных эндотермических эффекта, имеющих чётко выраженный характер и соответствующих поэтапной структурной перестройке атомного строения исходной α -модификации через промежуточную β -фазу с орторомбической симметрией к устойчивой при повышенных температурах γ -форме $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ [94]. Наряду с этим последующий тепловой отклик в области 600-820 °C связан с наложением двух процессов диссоциации двойного карбоната на индивидуальные составляющие и декарбонизацией как образовавшегося в ходе разложения безводного пирссонита, так и изначально присутствующего в пробе CaCO_3 , что сопровождается резким снижением массы образцов на TGA-кривой. Заключительный эндотермический эффект в диапазоне 820-900 °C соответствует плавлению Na_2CO_3 , которое не сопровождается изменением веса исследуемого материала в ходе процесса, что полностью согласуется с теоретическими представлениями о фазовых переходах первого рода в конденсированных системах.

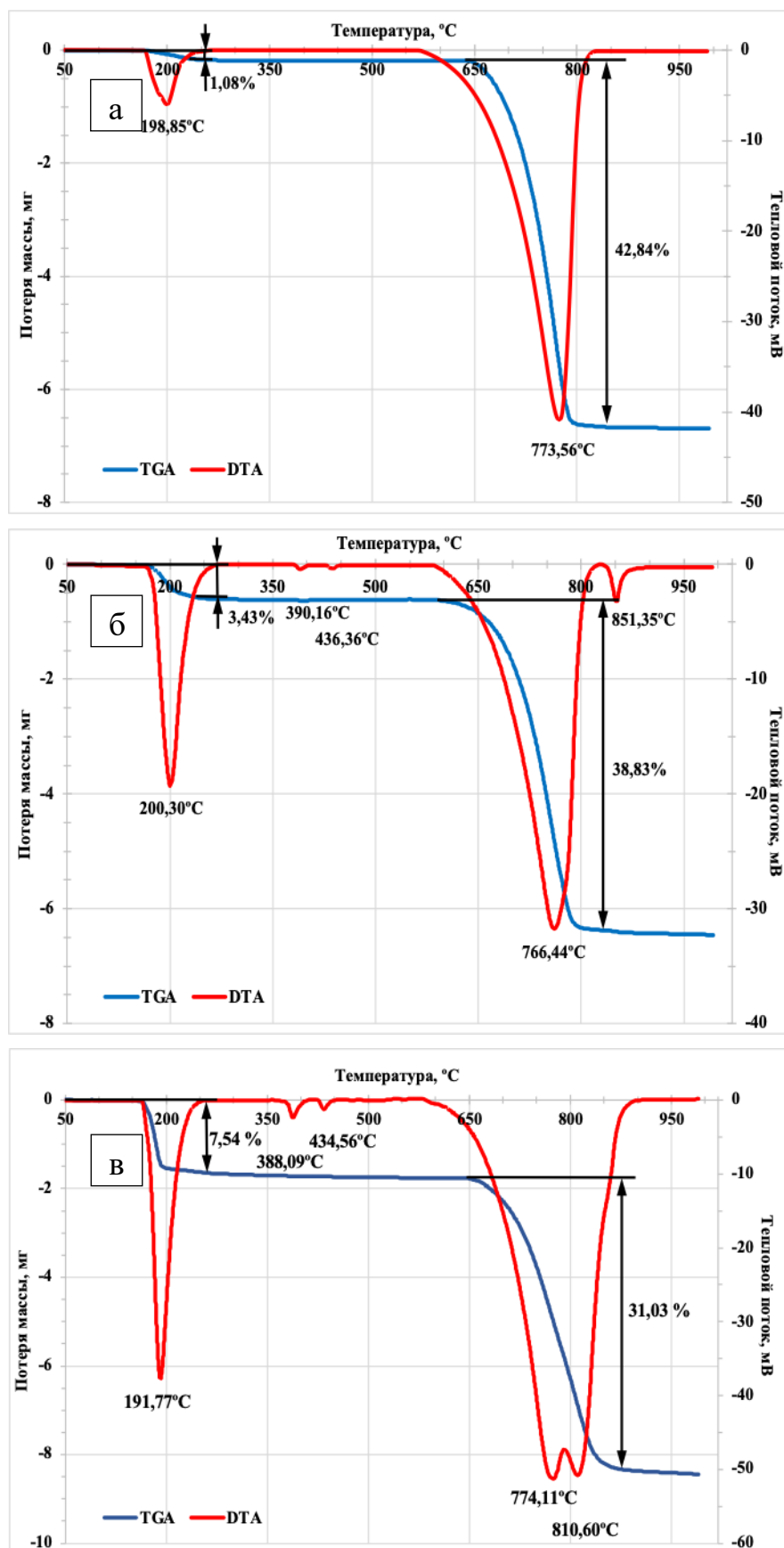


Рисунок 4.5 – Результаты синхронного термоанализа образцов, полученных при синтезе пиррссонита с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при различной длительности гидрокимической обработки: а – 2 ч.; б – 4 ч.; в – 6 ч. (составлено автором)

В дополнение к рентгенофазовому анализу, по результатам синхронного термоанализа можно отметить отсутствие на представленных дифференциальных кривых нагрева твёрдых продуктов синтеза эффектов при 420-520 °С, характерных для дегидратации гидроксида кальция, что свидетельствует о его полном вовлечении в процесс карбонизации уже по истечении двух часов гидрохимической обработки и указывает на высокую интенсивность химического взаимодействия в реакционной среде, обеспечивающую формирование фазового состава осадков без примесей исходного известкового сырья.

После качественной идентификации фазового состава твёрдых продуктов методами рентгенофазового и синхронного термического анализа на основе полученных экспериментальных данных были установлены количественные показатели процесса синтеза пирсонита с использованием известковых компонентов различной природы, характеризующие эффективность формирования целевой фазы и представленные в таблице 4.2 и на рисунке 4.6. При этом установлено значительное влияние типа кальцийсодержащего реагента на результативность гетерогенного взаимодействия, что проявляется в существенном различии результатов, которое может быть обусловлено спецификой структурной организации и величиной молярных объёмов исходных материалов. Указанная закономерность подтверждается достижением относительно высоких значений комплексных характеристик эффективности синтеза в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ с применением гидроксида кальция (опыты № 9–12) с максимумом при продолжительности выдержки 6 часов. Тогда как использование различных модификаций CaCO_3 характеризуется кратно сниженными показателями полноты фазового превращения, при которых арагонит демонстрирует преимущество перед кальцитом более чем в 1,6 раза, что предопределено метастабильным состоянием и избыточной поверхностной энергией первого, определяющими скорость растворения и последующего взаимодействия с содовым раствором. Наряду с этим установленная последовательность изменения указанных количественных характеристик полностью согласуется с ранее рассчитанными значениями термодинамических потенциалов химических реакций и соответствующими критериями Пиллинга –

Бедвордса, которые подтверждают теоретические представления о влиянии топохимических факторов на кинетику гетерогенного процесса.

Таблица 4.2 – Количественные показатели синтеза пиррсонита с применением различных типов известковых компонентов (по данным автора)

№№ опытов	Массовая доля пиррсонита в твёрдом продукте синтеза, %	Степень конверсии СаО в пиррсонит, %	Выход пиррсонита на единицу СаО, %
1	0,31	0,13	0,56
2	0,85	0,37	1,53
3	1,91	0,83	3,45
4	4,61	2,03	8,46
5	1,21	0,50	2,18
6	1,71	0,71	3,09
7	3,09	1,30	5,62
8	8,06	3,49	15,10
9	1,90	0,70	3,03
10	2,95	1,11	4,81
11	15,63	6,56	28,34
12	39,62	21,33	92,17

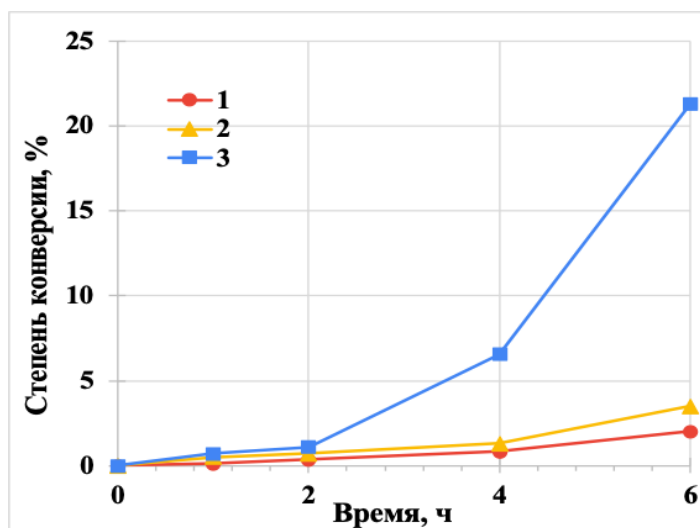


Рисунок 4.6 – Влияние природы известкового компонента на степень конверсии СаО в пиррсонит: 1 – СаСО₃ (кальцит); 2 – СаСО₃ (арагонит); 3 – Са(ОН)₂ (составлено автором)

Исследование влияния природы исходного кальцийсодержащего реагента на гранулометрические характеристики твёрдых продуктов синтеза пиррсонита при различной продолжительности изотермической выдержки было выполнено на приборе Malvern Mastersizer 2000 в ранее описанных условиях, а результаты взаимодействия с использованием кальцита и арагонита представлены на рисунке 4.7. Сопоставление полученных профилей распределения по крупности частиц в осадках позволяет выявить существенные отличия в динамике трансформации гетерогенной системы, проявляющиеся в особенностях изменения размерных

показателей и, как следствие, степени полидисперсности образцов при варьировании временных параметров процесса. Так, применение устойчивой модификации карбоната кальция предопределяет высокую сходимость дифференциальных кривых (рисунок 4.7, а) на всём интервале гидрохимической обработки (1-6 часов) с превалирующим пиком в области 6-10 мкм и смещением медианного диаметра (d_{50}) от исходного значения 5,35 мкм в узкий диапазон 6,86-7,67 мкм с последующей стабилизацией фракционного состава твёрдой фазы. При этом установленная инвариантность гранулометрических спектров при постепенном увеличении содержания пирсонита от 0,31 до 4,61 % может быть обусловлена спецификой поверхностного превращения кальцита в условиях кинетического ограничения, что препятствует глубокой деструкции агрегатов известкового реагента и масштабной перестройке дисперсного состояния системы [90, 115, 132].

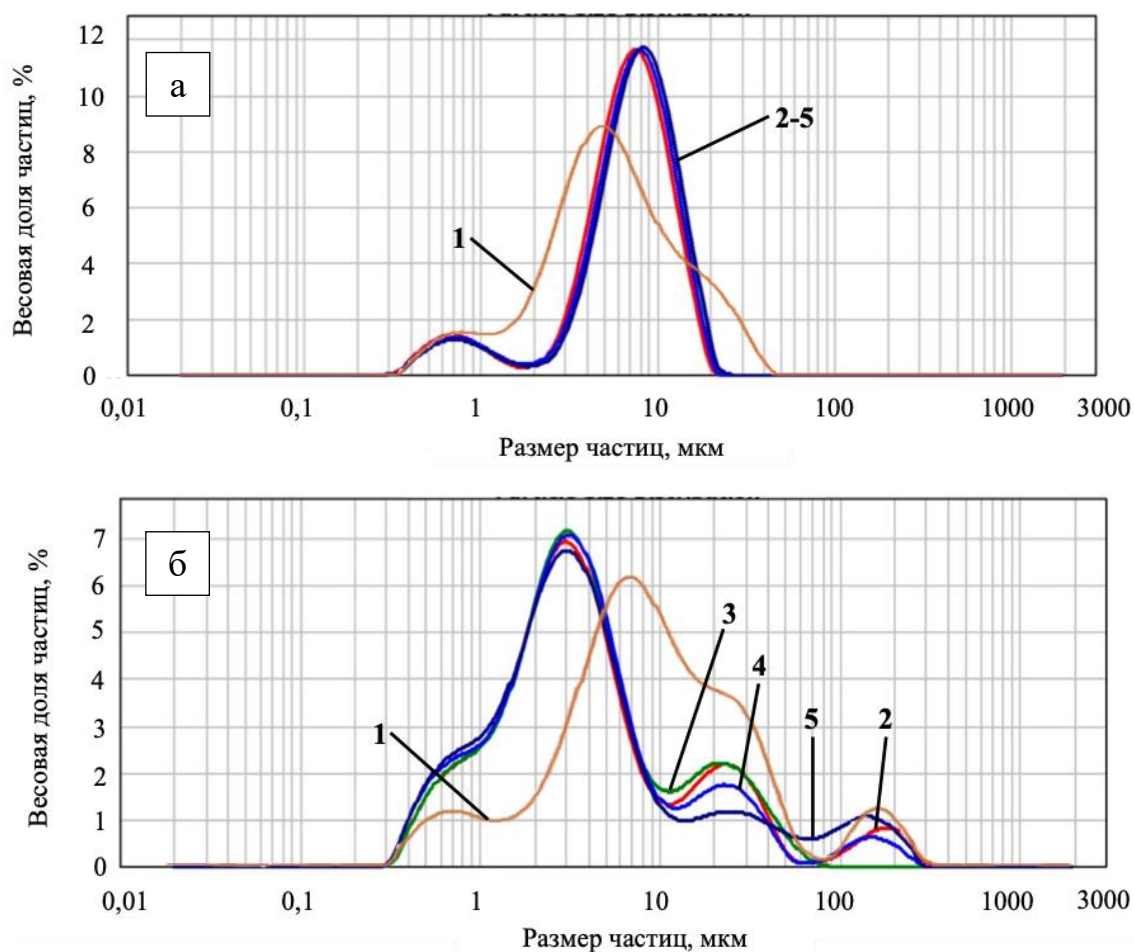


Рисунок 4.7 – Распределение по крупности частиц в твёрдых продуктах синтеза пирсонита с использованием кальцита (а) и арагонита (б) при различной длительности гидрохимической обработки: 1 – 0 ч.; 2 – 1 ч.; 3 – 2 ч.; 4 – 4 ч.; 5 – 6 ч. (составлено автором)

В то же время использование метастабильного полиморфа CaCO_3 в качестве известкового компонента при идентичных технологических условиях синтеза характеризуется существенной трансформацией дифференциальных профилей (рисунок 4.7, б), проявляющейся в смещении основного максимума относительно исходного положения (5-11 мкм) в область 2-4 мкм, а также в перераспределении интенсивности вторичных пиков в диапазоне 10-300 мкм, отражающем изменение вклада крупных фракций на различных стадиях процесса. Наряду с этим наблюдается резкое снижение медианного диаметра частиц с 8,93 мкм до 3,33 мкм за первый час гетерогенного взаимодействия, что, согласно результатам рентгенофазового анализа, свидетельствует о выраженном фазовом переходе арагонита в термодинамически устойчивый кальцит. Дальнейшая трансформация кривых распределения коррелирует с увеличением массовой доли пиррсонита в твёрдых продуктах от 1,21 до 8,06 % за весь исследованный период гидрохимической обработки и обуславливает двухстадийную эволюцию вторичных пиков системы. Начальный этап синтеза характеризуется преобладанием диспергирования агрегатов крупностью более 70 мкм и сопровождается приростом промежуточных фракций (10-70 мкм), тогда как после 4 часов изотермической выдержки инициируется вторичное укрупнение частиц, что формирует итоговый гранулометрический состав осадка. Таким образом, наблюдаемая динамика дифференциальных кривых распределения отражает последовательную смену доминирующих процессов в гетерогенной системе, в частности от деструкции первичных структур при фазовой трансформации арагонита до интенсификации массопереноса в объёме реакционной среды, что может обуславливать вторичное укрупнение кристаллических индивидов за счёт их постепенного роста и последующей агрегации, формируя крупные частицы двойной карбонатной соли.

В отличие от рассматриваемых полиморфных модификаций карбоната кальция, применение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сопряжено с методическими трудностями при оценке размерных характеристик продуктов, обусловленными необратимым образованием прочных сростков на стадии обезвоживания материала. Данное

явление предопределяет получение искаженных данных о фракционном составе методом лазерной дифракции и необходимость привлечения электронной микроскопии для детального исследования структурно-морфологических особенностей осадков.

Сравнительный анализ электронных микрофотографий твёрдых продуктов синтеза пирссонита с использованием гидроксида кальция при различной продолжительности изотермической выдержки, представленных на рисунке 4.8, позволяет выявить закономерности пространственного развития целевой фазы. На начальном этапе процесса, соответствующем двум часам, полученный осадок представлен преимущественно рыхлыми пористыми агрегатами неправильной формы со слабовыраженным габитусом, представляющими собой первичные высокодисперсные продукты реакции, склонные к интенсивному срастанию при дегидратации. Дальнейшее увеличение длительности гетерогенного взаимодействия до четырёх часов (рисунок 4.8, б, в) приводит к частичной структурной перестройке осадка с формированием укрупненных индивидов, обладающих характерными признаками призматической морфологии пирссонита. Наличие развитых плоскостей роста, частично перекрытых мелкозернистой фазой, может свидетельствовать о реализации топохимического механизма превращения, при котором формирование кристаллов целевого соединения происходит непосредственно в объёме первичных агрегатов с сохранением их исходной морфологической структуры. При этом увеличение продолжительности гетерогенного процесса до шести часов (рисунок 4.8, г) способствует последующему развитию граней двойной карбонатной соли с выделением обособленных монолитных индивидов и практически полным отсутствием на их поверхности остаточных высокодисперсных фаз, что указывает на наступление завершающей стадии структурной реорганизации системы.

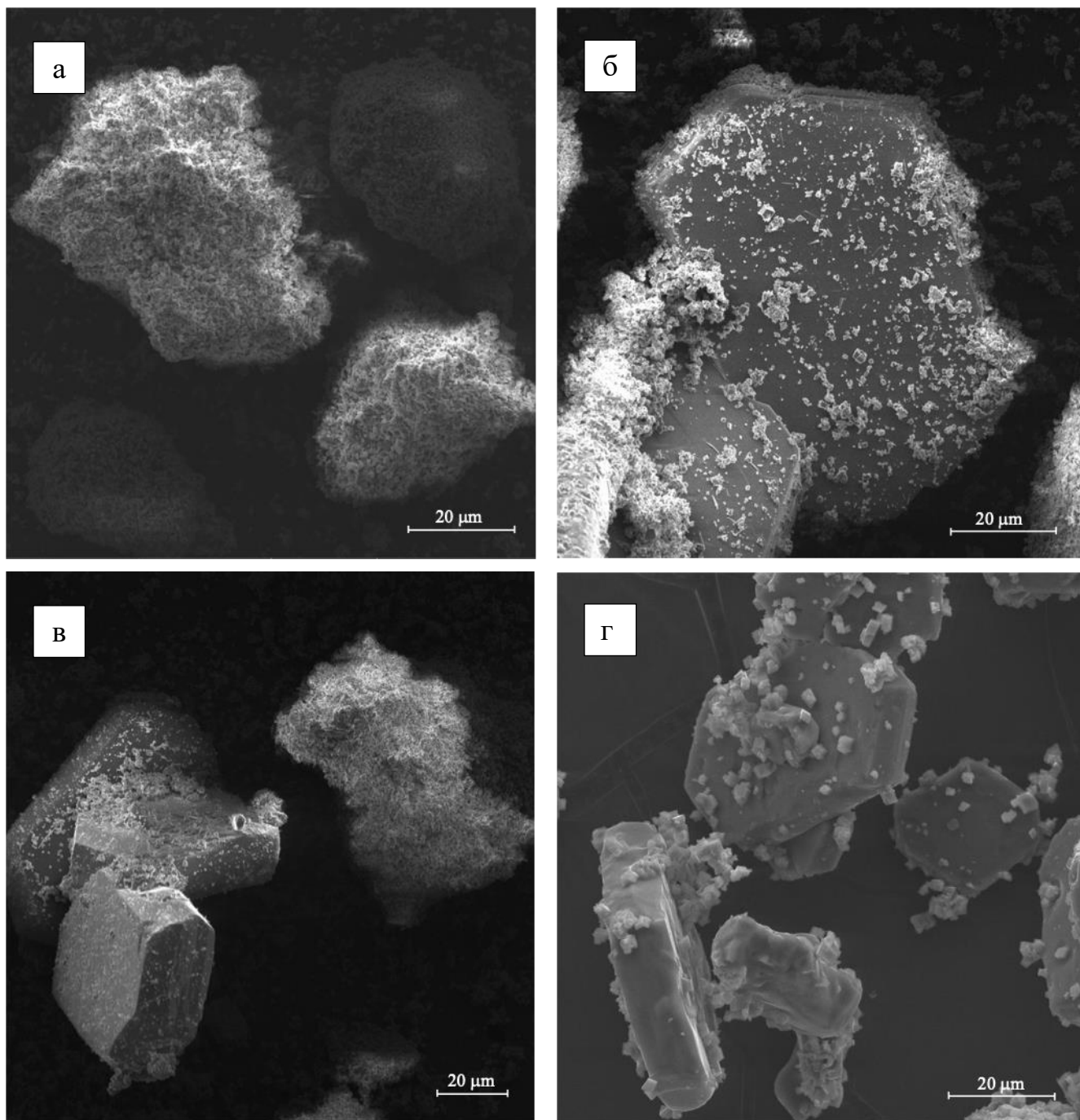


Рисунок 4.8 – Электронные микрофотографии продуктов синтеза пирссонита с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при различной длительности гидрохимической обработки: а – 2 ч.; б, в – 4 ч.; г – 6 ч.
(фото автора)

4.2 Исследование влияния дозировки затравочного материала на физико-химические показатели синтеза пирссонита

Полученные в разделе 4.1 экспериментальные данные послужили основой для установления физико-химических закономерностей формирования двойных карбонатных солей в условиях значительного пересыщения кристаллообразующей среды, обусловленных природой известкового компонента.

Несмотря на относительно высокую интенсивность образования пирссонита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при использовании гидроксида кальция, для проведения последующих исследований был выбран кальцит ввиду его преобладания в составе твёрдого продукта гидрохимической конверсии белитового шлама [1, 61, 72]. Низкая реакционная способность устойчивого полиморфа CaCO_3 предопределяет необходимость поиска способов интенсификации процесса синтеза путём установления влияния дозировки синтетического затравочного материала, применение которого в качестве дополнительных центров кристаллизации позволяет компенсировать кинетические затруднения зародышеобразования целевой фазы.

Формирование химически чистого пирссонита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) осуществляли по оригинальной методике, обеспечивающей получение мономинерального осадка, фазовая однородность которого устанавливалась посредством гидролитического разложения двойной карбонатной соли в указанных ранее технологических условиях и дополнительно подтверждалась результатами рентгенофазового анализа. Наряду с этим на основании данных о положении и интенсивности дифракционных максимумов, обработанных в программном комплексе Profex, были определены параметры элементарной ячейки синтетического пирссонита: $a = 11,337 \text{ \AA}$, $b = 20,067 \text{ \AA}$, $c = 6,035 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1372,888 \text{ \AA}^3$. Полученные кристаллографические характеристики, уточнённые на основе метода Ритвельда, согласуются с эталонными значениями (COD ID: 9009889), что свидетельствует о структурной идентичности синтезированного продукта и высокой степени упорядоченности его атомно-молекулярного строения. Последующая интерпретация расчётных данных в специализированном программном пакете VESTA позволила визуализировать пространственную структуру пирссонита (рисунок 4.9) в виде полиэдрической модели, демонстрирующей связь координационных многогранников кальция и натрия. При этом особенности внутренней организации с упорядоченным расположением кристаллизационной воды обуславливают высокую реакционную

способность поверхности и эффективность синтетического материала в качестве затравки для осаждения целевой фазы.

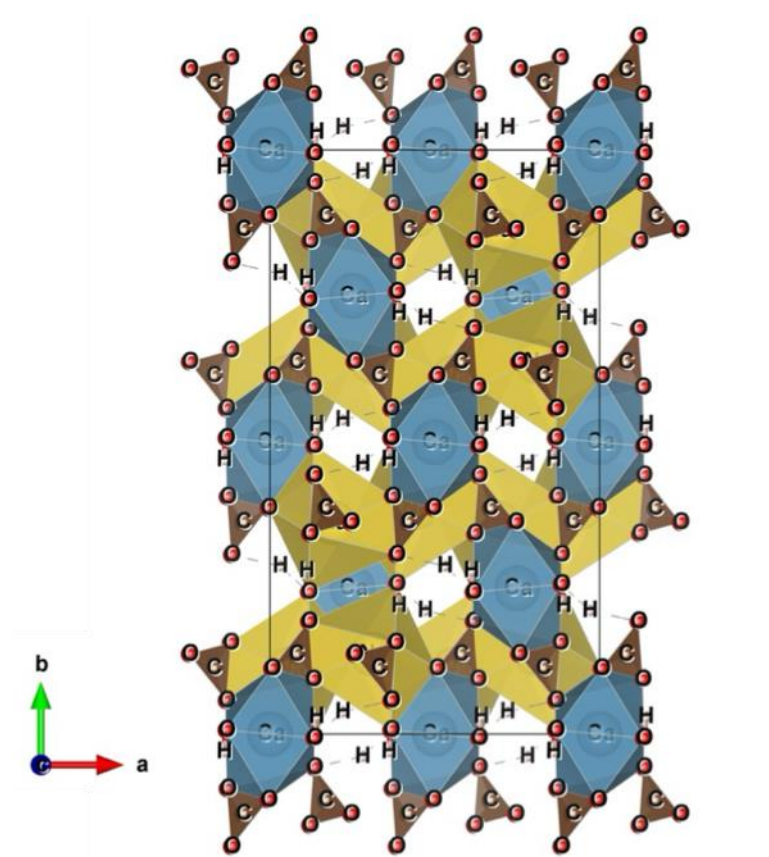


Рисунок 4.9 – Кристаллическая структура синтетического затравочного материала (пирссонита) (составлено автором)

Гранулометрический состав затравочного пирссонита, определённый методом лазерной дифракции в ранее описанных условиях, представлен на рисунке 4.10 и характеризуется наличием доминирующего максимума в диапазоне 80 – 200 мкм при значении медианного диаметра (d_{50}) на уровне 113,40 мкм, что свидетельствует о высокой степени однородности основной фракции материала и наличии развитой поверхности контакта с реакционной средой, достаточной для инициирования гетерогенного зародышеобразования. Наряду с этим присутствие в пробе незначительной доли мелкодисперсных кристаллов размером менее 30 мкм, фиксируемой в виде слабо выраженного «плеча» на дифференциальной кривой, может быть следствием вторичной нуклеации частиц в условиях локального пересыщения, при этом не оказывая существенного влияния на параметры дисперсности полученного продукта.

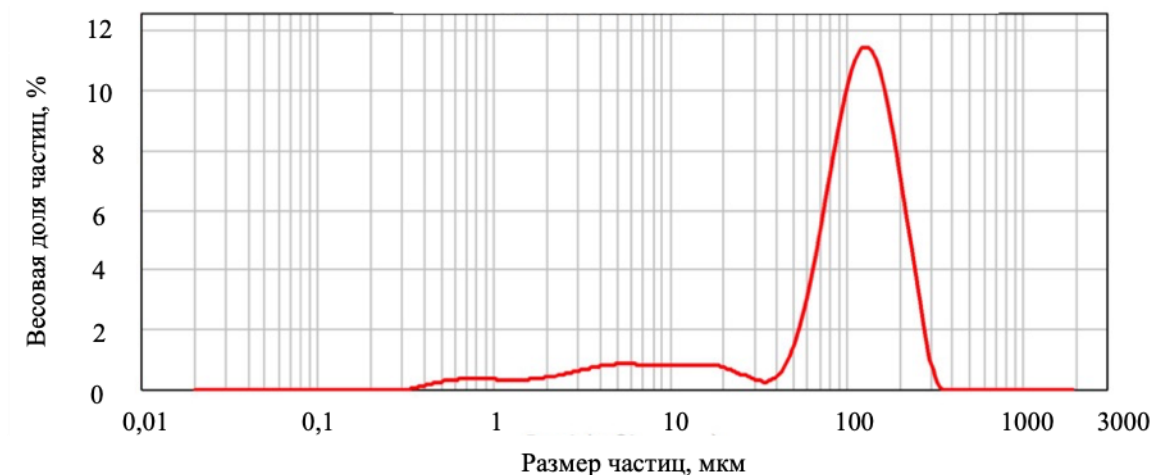


Рисунок 4.10 – Распределение по крупности частиц синтетического затравочного материала (пирссонита) (составлено автором)

Исследование структурно-морфологических особенностей синтетической затравки методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.11) позволило выявить высокую степень окристаллизованности материала, представленного преимущественно обособленными индивидами пирссонита и их агрегатами, обладающими характерным ромбическим габитусом с совершенной огранкой. Вместе с этим наличие сростков и зафиксированных на поверхности граней крупных кристаллов единичных мелкодисперсных включений, коррелирующих с ранее выявленным «плечом» на гранулометрической кривой (рисунок 4.10), вероятно, обусловлено значительной интенсивностью химического осаждения целевой фазы в среде сильных электролитов. Таким образом, результаты комплексного физико-химического анализа подтверждают эффективность получения мономинерального пирссонита с выраженной морфологической упорядоченностью, пригодного для использования в качестве затравочного материала.

Экспериментальное изучение влияния дозировки затравочного пирссонита на физико-химические показатели формирования двойной карбонатной соли щелочного и щелочноземельного металла применительно к частным разрезам системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ было выполнено в соответствии с изложенной в разделе 4.1 методикой. В рамках данной серии опытов реализовано варьирование массовой доли вводимого в реакционную среду синтетического материала в диапазоне от 0 до 175 % от веса исходного известкового компонента – кальцита, в

целях выявления кинетических и морфологических закономерностей процесса при сохранении прочих технологических параметров неизменными.

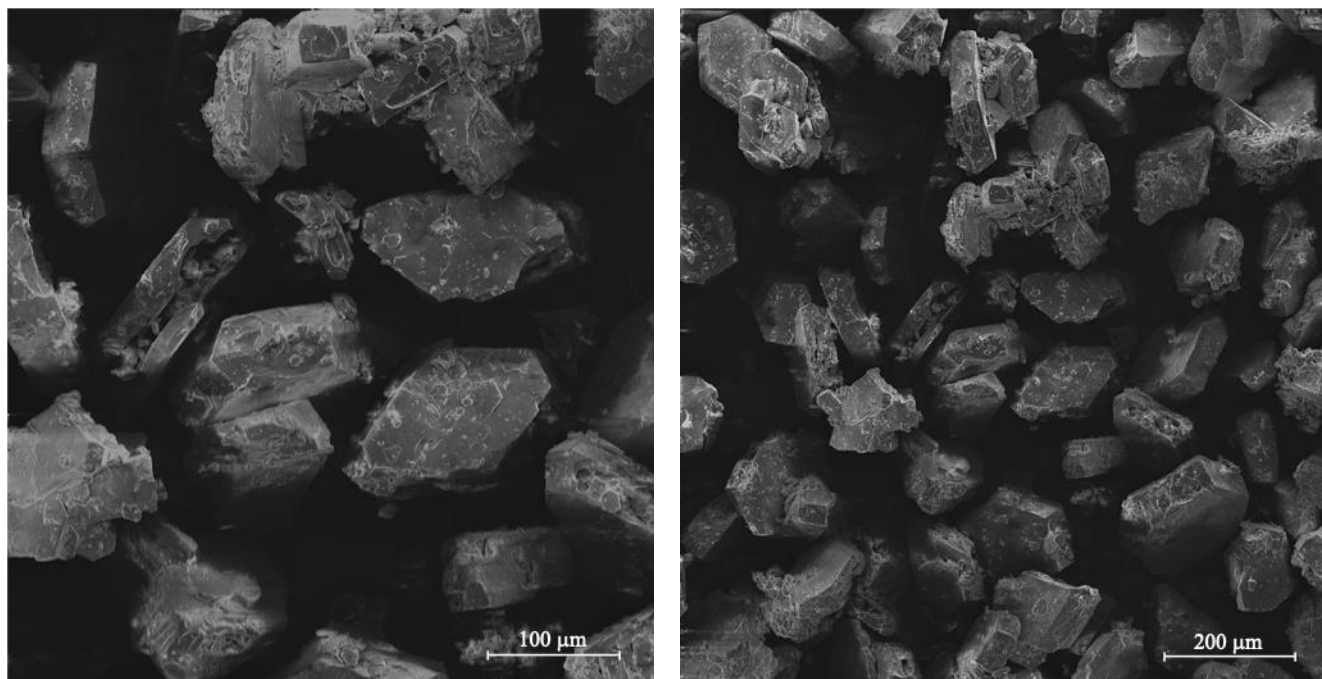


Рисунок 4.11 – Электронные микрофотографии синтетического затравочного материала (пирссонита) (фото автора)

Количественные показатели синтеза целевой кристаллической фазы – пирссонита в условиях значительного пересыщения среды, представленные на рисунке 4.12 и в таблице 4.3, вычислялись на основе ранее приведённого алгоритма стехиометрической интерпретации экспериментальных результатов, скорректированного для исключения влияния характеристик затравочного материала на оценку эффективности гетерогенного взаимодействия. Такой методический подход обеспечивает строгую сопоставимость кинетических данных процесса при различной дозировке синтетического пирссонита с контрольной серией опытов (№ 1) и, как следствие, установления непосредственного влияния дополнительных центров кристаллизации на механизм формирования двойной карбонатной соли. Анализ характера полученных зависимостей позволяет выявить качественную смену лимитирующей стадии синтеза целевого вещества, при которой практически полное сокращение индукционного периода свидетельствует о преодолении энергетического барьера на стадии зародышеобразования и, как следствие, переходе системы к интенсивному росту индивидов на имеющейся поверхности

раздела фаз. При этом закономерное увеличение начальной скорости гидрохимического взаимодействия и смещение момента выхода процесса на стационарный режим в область меньших временных интервалов по мере повышения расхода затравочного пиррсонита отражают относительно высокую чувствительность кинетики синтеза. Так, выраженная вариативность профилей №№ 1-5 подтверждает значительный дефицит активных центров в реакционной среде, тогда как схождение траекторий кривых №8 и №9 (150 масс. % и 175 масс. % соответственно) в общую область значений указывает на достижение технологического предела интенсификации, вызванного избыточностью центров кристаллизации и смещением процесса в диффузионную область. Наряду с этим выход кинетических зависимостей с наибольшей начальной скоростью гетерогенного взаимодействия на горизонтальное плато, уже по истечении двух часов с начала эксперимента, свидетельствует о стабилизации степени конверсии СаО на уровне 70,57–71,32 %, которая может быть обусловлена падением пересыщения среды до равновесных значений и экранированием поверхности исходного реагента слоем продуктов.

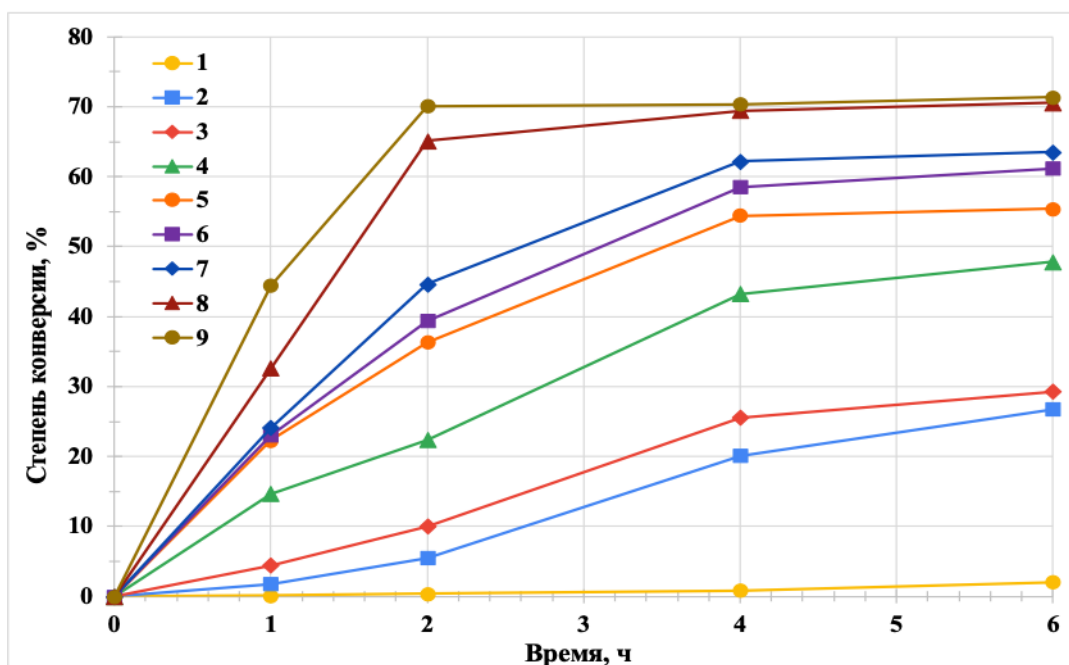


Рисунок 4.12 – Зависимость степени конверсии СаО в синтезированный пиррсонит от продолжительности процесса при различной дозировке затравочного материала, % от массы кальцита: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100; 7 – 125; 8 – 150; 9 – 175

(составлено автором)

Таблица 4.3 – Показатели синтеза пирссонита при использовании кальцита в качестве исходного известкового компонента в зависимости от дозировки затравочного материала (по данным автора)

№№ опытов	Дозировка затравки, % от массы CaCO_3^*	Время процесса, ч	Параметры исходной реакционной смеси		Характеристики продуктов		Количественные показатели синтеза пирссонита (без учёта затравочной фазы)		
			Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в содовом растворе, г/л	$m_{\text{затравки}}$, г	Приведённая концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в содовом растворе, г/л	$m_{\text{осадка}}$, г**	Массовая доля пирссонита в твёрдом продукте синтеза, %	Степень конверсии CaO в пирссонит, %	Выход пирссонита на единицу CaO , %
1	0	1	199,56	0,00	199,44	39,44	0,31	0,13	0,56
		2	199,56	0,00	199,22	39,57	0,85	0,37	1,53
		4	199,56	0,00	198,78	39,82	1,91	0,83	3,45
		6	199,56	0,00	197,65	40,46	4,61	2,03	8,46
2	10	1	199,63	3,95	197,90	40,36	4,18	1,77	7,66
		2	199,63	3,95	194,28	42,43	12,30	5,48	23,68
		4	199,63	3,95	180,00	50,60	37,85	20,11	86,89
		6	199,63	3,95	173,52	54,32	46,91	26,75	115,58
3	25	1	199,46	9,84	195,11	41,85	10,13	4,45	19,24
		2	199,46	9,84	189,66	44,98	21,26	10,04	43,38
		4	199,46	9,84	174,49	53,66	45,40	25,57	110,52
		6	199,46	9,84	170,84	55,76	50,10	29,32	126,70
4	50	1	199,75	19,68	185,40	47,58	29,43	14,70	63,51
		2	199,75	19,68	177,90	51,87	41,09	22,38	96,70
		4	199,75	19,68	157,55	63,53	64,82	43,22	186,78
		6	199,75	19,68	153,03	66,11	68,95	47,85	206,79
5	75	1	199,53	29,52	177,74	51,84	41,02	22,32	96,47
		2	199,53	29,52	164,06	59,67	58,00	36,33	156,99
		4	199,53	29,52	146,39	69,79	74,30	54,43	235,23
		6	199,53	29,52	145,42	70,35	75,06	55,43	239,52

Продолжение таблицы 4.3

№№ опытов	Дозировка затравки, % от массы CaCO ₃ *	Время процесса, ч	Параметры исходной реакционной смеси		Характеристики продуктов		Количественные показатели синтеза пиррссонита (без учёта затравочной фазы)		
			Концентрация Na ₂ O _{угл} в содовом растворе, г/л	m _{затравки} , г	Приведённая концентрация Na ₂ O _{угл} в содовом растворе, г/л	m _{осадка} , г**	Массовая доля пиррссонита в твёрдом продукте синтеза, %	Степень конверсии CaO в пиррссонит, %	Выход пиррссонита на единицу CaO, %
6	100	1	199,69	39,37	177,19	52,25	42,02	23,04	99,58
		2	199,69	39,37	161,24	61,38	61,13	39,39	170,21
		4	199,69	39,37	142,56	72,07	77,34	58,51	252,86
		6	199,69	39,37	139,97	73,56	79,22	61,17	264,34
7	125	1	199,97	49,21	176,40	52,86	43,50	24,14	104,31
		2	199,97	49,21	156,41	64,31	66,10	44,62	192,82
		4	199,97	49,21	139,29	74,11	79,90	62,16	268,61
		6	199,97	49,21	137,99	74,85	80,80	63,49	274,35
8	150	1	199,57	59,05	167,75	57,59	53,92	32,60	140,86
		2	199,57	59,05	136,01	75,76	81,87	65,10	281,33
		4	199,57	59,05	131,79	78,18	84,61	69,43	300,03
		6	199,57	59,05	130,68	78,81	85,30	70,57	304,96
9	175	1	199,78	68,89	156,41	64,20	65,92	44,43	191,99
		2	199,78	68,89	131,36	78,54	85,01	70,08	302,86
		4	199,78	68,89	131,12	78,68	85,16	70,33	303,93
		6	199,78	68,89	130,15	79,23	85,75	71,32	308,21

Примечания

* – масса исходного известкового компонента (CaCO₃) для всей серии опытов в пересчёте на CaO составляла 22,05 г.

** – масса полученного осадка за вычетом навески затравочного материала.

Учитывая выявленную специфику механизма формирования пирссонита в условиях предельной интенсификации процесса, зафиксированную для опытных серий с дозировкой затравки 150 масс.% и 175 масс.%, в рамках исследования был выполнен гранулометрический анализ характерных проб, позволяющий установить взаимосвязь между начальной скоростью взаимодействия и эволюцией дисперсионных характеристик твёрдых продуктов, а результаты представлены на рисунке 4.13 и таблице 4.4. Так, изменение фракционного состава образцов, полученных в соответствующих для серии опытов №8 технологических условиях (рисунок 4.13, а), проявляется в последовательной структурной перестройке осадка с увеличением линейных размеров синтезируемых частиц, что подтверждается монотонным ростом медианного диаметра (d_{50}) с 61,44 мкм до 109,14 мкм за весь исследованный период гидрохимической обработки. Наряду с этим положение доминирующего пика дифференциальных профилей распределения для указанной серии экспериментов в области 90-170 мкм остается неизменным, в то время как существенный рост его интенсивности на фоне закономерного снижения содержания мелкодисперсной фракции свидетельствует о превалировании процесса направленного роста кристаллов над вторичной нуклеацией, что способствует образованию материала с высокой степенью гранулометрической однородности.

Таблица 4.4 – Гранулометрические характеристики твердых продуктов синтеза пирссонита при различной дозировке затравочного материала (по данным автора)

Дозировка затравки, % от массы CaCO_3	Медианный диаметр (d_{50}) частиц при различной продолжительности синтеза пирссонита, мкм			
	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч
150	61,44	83,95	94,47	109,14
175	26,70	66,64	69,29	61,74

Сопоставительный анализ вышеописанных результатов лазерной дифракции с данными, полученными при дозировке синтетической затравки 175 масс.% (рисунок 4.13, б), позволил выявить для серии опытов № 9 принципиальные различия в эволюции дисперсионных характеристик системы, выраженные в немонотонной динамике показателя d_{50} с максимумом 69,29 мкм при четырёхчасовой выдержке и последующим снижением до 61,74 мкм к

завершению гетерогенного взаимодействия (6 ч). Подобная динамика фракционного распределения указывает на интенсификацию процессов вторичного зародышеобразования и механического диспергирования крупнокристаллических индивидов, что может быть обусловлено возникновением критического стерического сопротивления в условиях избыточной плотности дисперсной фазы.

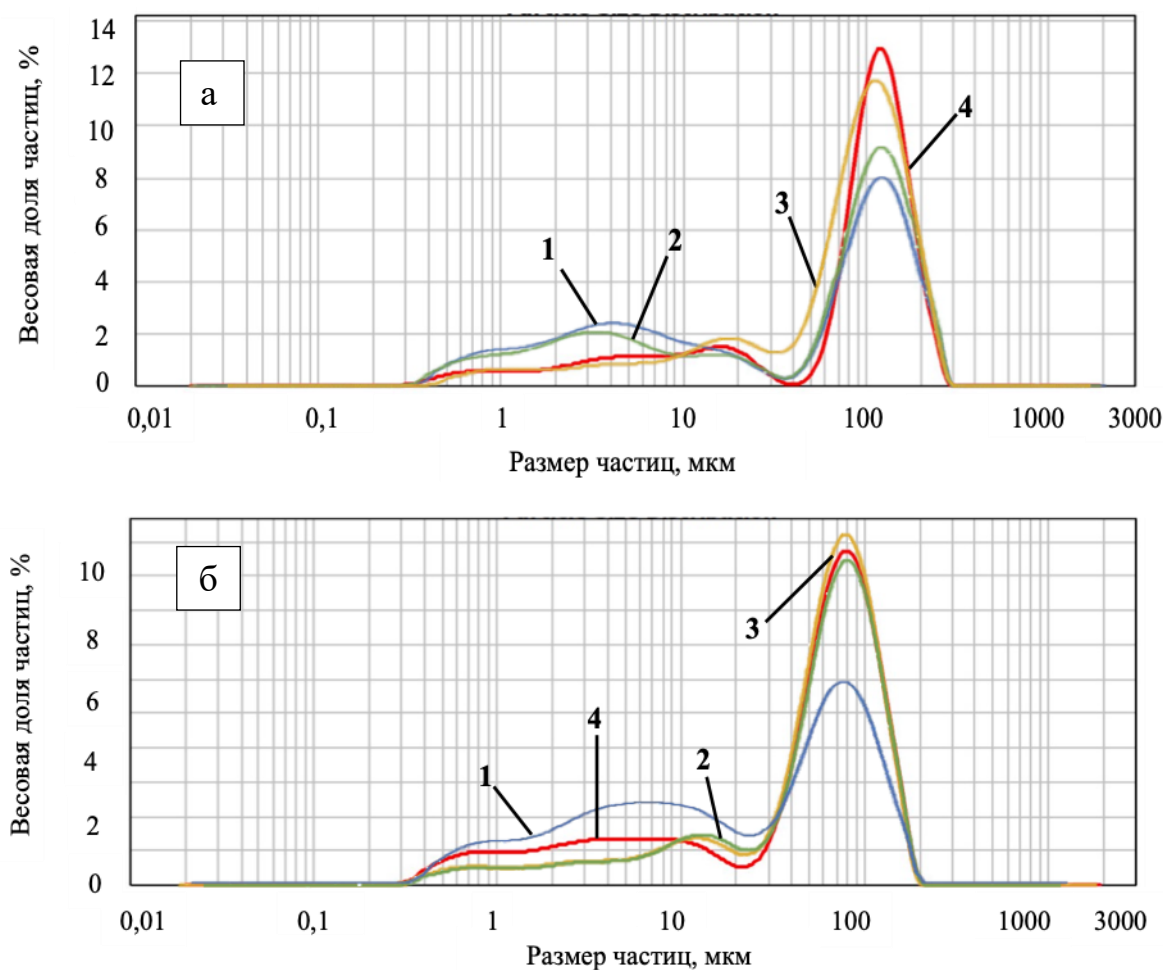


Рисунок 4.13 – Распределение по крупности частиц в твёрдых продуктах синтеза пиррсонита при дозировке затравочного материала 150 масс.% (а) и 175 масс.% (б) и различной продолжительности гидрохимической обработки: 1 – 1 ч.; 2 – 2 ч.; 3 – 4 ч.; 4 – 6 ч. (составлено автором)

Таким образом, технологический режим синтеза пиррсонита с использованием кальцита в качестве исходного известкового компонента при дозировке затравочного материала 150 масс. % и продолжительности изотермической выдержки 6 часов обеспечивает получение твёрдого продукта с высокой степенью однородности, характеризующегося содержанием целевого

соединения 85,30% и медианным диаметром (d_{50}) частиц 109,14 мкм, что создает необходимые условия для эффективного отделения кальцийсодержащего компонента от силикатной фазы при гидрохимической переработке белитового шлама.

4.3 Исследование влияния кремнезёма на физико-химические показатели синтеза пиррсонита

Установленные в разделе 4.2 закономерности формирования крупнокристаллического пиррсонита в условиях значительного пересыщения реакционной среды послужили основой для перехода к системам глинозёмного производства с более сложным компонентным составом. В связи с особенностями химического и минерального состава нефелинового шлама, обусловленными высоким содержанием кремнезёма в виде ортосиликата кальция и предопределяющими присутствие силикат-ионов в жидкой фазе при содовой конверсии техногенного отхода, изучение влияния растворимых форм диоксида кремния на физико-химические показатели синтеза двойной карбонатной соли щелочного и щелочноземельного металла приобретает приоритетное значение.

В качестве силикатного компонента использовали синтетический кремнегель ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), выбор которого обусловлен технологическим моделированием поведения анионных комплексов кремния в ходе исследуемого процесса и возможностью обеспечения его количественной дозировки в реакционную среду. Данный реагент получали методом химического осаждения из водных растворов натриевого жидкого стекла марки «СНЖ2» (ГОСТ 13078-2021) и соляной кислоты концентрации 0,1 М, смешиваемых в соотношении, обеспечивающем протекание реакции обменного взаимодействия с образованием пространственно-структурированного гидрогеля в изотермических атмосферных условиях. По окончании синтеза образовавшийся осадок методом декантации отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до остаточного содержания щелочных компонентов менее 1 масс.% и сушили при 60°C до постоянной массы с последующим хранением полученного материала без доступа воздуха.

В целях обеспечения сопоставимости гранулометрических характеристик синтетического кремнегеля с параметрами мелкодисперсной силикатной фазы, образующейся в ходе содовой конверсии ортосиликата кальция в составе нефелинового шлама, и интенсификации межфазного взаимодействия за счёт развития реакционной поверхности, твёрдый продукт подвергали измельчению в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 компании Fritsch до достижения медианного диаметра (d_{50}) частиц в диапазоне 20-30 мкм, контроль которого осуществлялся методом лазерной дифракции. Фракционный состав после механической активации представлен на рисунке 4.14 и характеризуется наличием основного максимума в интервале 20-50 мкм и выраженного «плеча» в области мелкой фракции при значении d_{50} , равном 20,15 мкм, что соответствует нижней границе целевого показателя и подтверждает достижение заданной степени дисперсности материала.

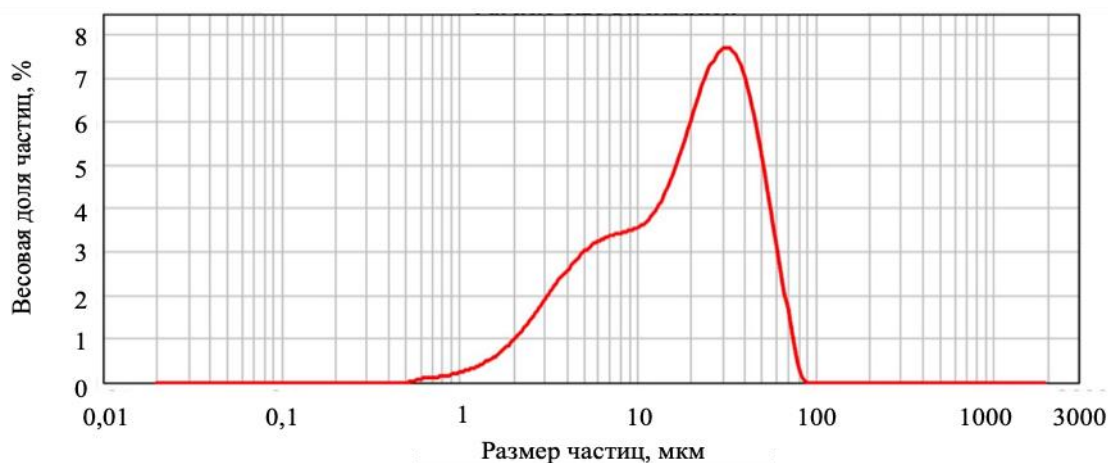


Рисунок 4.14 – Распределение по крупности частиц синтетического кремнегеля после механической активации (составлено автором)

Экспериментальное исследование влияния кремнезёма на физико-химические показатели синтеза пирсонита в условиях значительного пересыщения кристаллообразующей среды было выполнено в соответствии с ранее изложенной методикой при дозировке затравочного компонента, установленной в разделе 4.2 и обеспечивающей получение крупных частиц двойной карбонатной соли. При этом количество кремнезёма, вводимого в реакционную систему в форме $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, варьировали в диапазоне от 0 до 100 масс. % относительно его стехиометрического содержания в ортосиликате кальция, принимая за основу массу CaO в навеске исходного известкового реагента – кальцита. Для обеспечения

точности дозирования силикатной фазы, устанавливаемой с учётом степени её гидратации, образец предварительно подвергали дифференциально-термическому анализу, результаты которого представлены на рисунке 4.15 и позволяют определить стехиометрическую формулу кремнегеля в расчёте на один моль SiO_2 ($n = 2,44$). Наряду с этим отсутствие на дифференциально-термической кривой прочих тепловых эффектов, за исключением регистрируемого до температуры 290-300 °С эндотермического пика, характерного для полной дегидратации образца, свидетельствует о химической чистоте силикатного компонента.

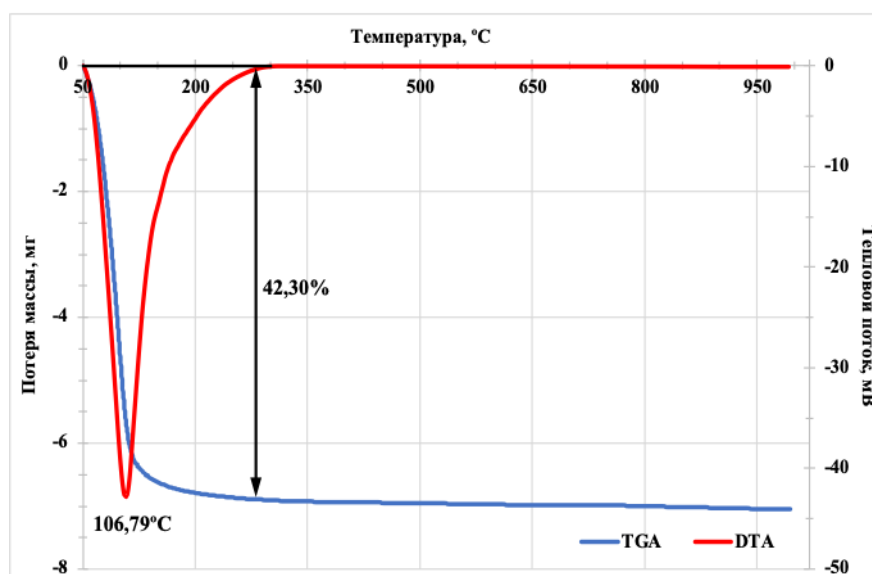


Рисунок 4.15 – Результаты синхронного термоанализа синтетического кремнегеля
(составлено автором)

Количественные показатели формирования двойной карбонатной соли щелочного и щелочноземельного металла в среде сильных электролитов, представленные рисунке 4.16 и в таблице 4.5, были определены по ранее изложенному алгоритму интерпретации экспериментальных данных, который не только обеспечивает сопоставимость полученных результатов, но и служит инструментом объективной оценки эффективности гетерогенного взаимодействия в многокомпонентных системах глинозёмного производства. Анализ характера кинетических кривых, отражающих степень конверсии оксида кальция в целевую кристаллическую фазу, позволяет выявить устойчивую тенденцию к снижению указанного показателя при увеличении дозировки кремнезёма в интервале продолжительности изотермической выдержки от 2 до 4 часов, тогда как на конечном этапе процесса (6 часов) значения для всех серий опытов независимо от

расхода силикатного компонента выходят на сопоставимый уровень. Наблюдаемое отклонение от монотонного роста количественных характеристик синтеза пирссонита может быть обусловлено влиянием силикат-ионов, выступающих в качестве структурного модификатора, на морфологию формирующейся двойной карбонатной соли, что способствует образованию частиц с минимальным количеством дефектов на поверхности раздела фаз и, как следствие, повышению их химической устойчивости при последующем селективном гидролитическом разложении [99, 134, 136]. Это, в свою очередь, закономерно приводит к неполноте протекания реакции гидролиза, на основе которой осуществляется расчёт количества связанной в структуру целевого вещества щелочи посредством стехиометрической интерпретации результатов исследования, что экспериментально фиксируется как временное занижение показателей конверсии в промежуточных точках кривых. Однако достижение сопоставимых значений эффективности синтеза пирссонита к 6 часам гидрохимической обработки (на уровне 67,93-70,57 %) свидетельствует о преодолении возникших кинетических затруднений и выходе процесса на стационарный участок независимо от дозировки кремнезёма.

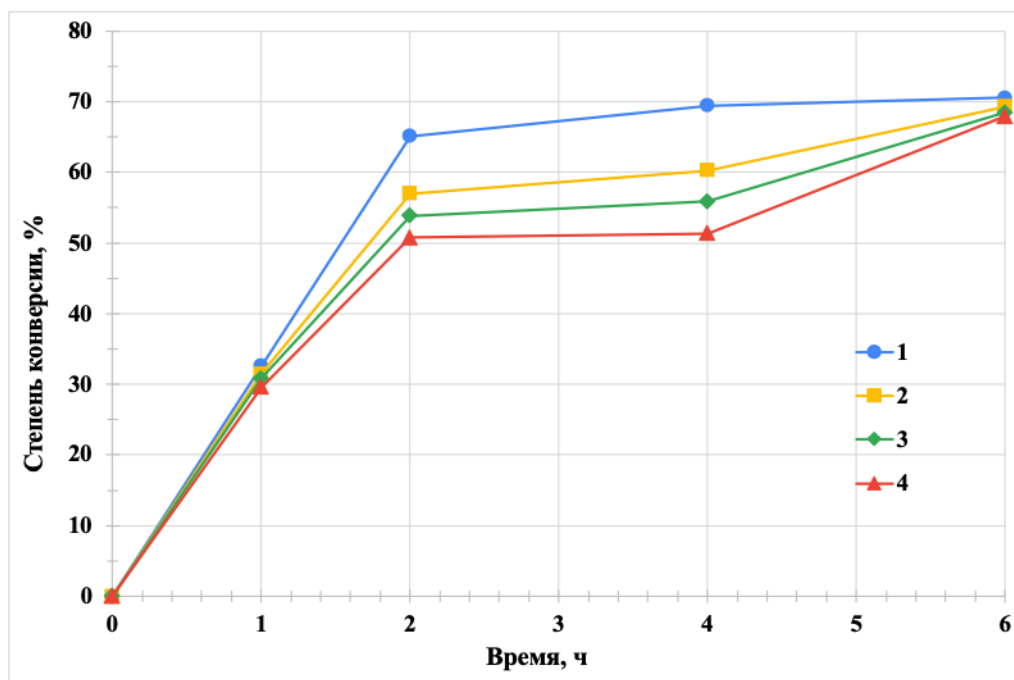


Рисунок 4.16 – Зависимость степени конверсии CaO в синтезированный пирссонит от продолжительности процесса при различной дозировке кремнезёма, % от стехиометрического содержания в ортосиликате кальция: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 100 (составлено автором)

Таблица 4.5 – Показатели синтеза пирссонита в зависимости от дозировки кремнезёма при фиксированном расходе кальцита и затравочного компонента (по данным автора)

№№ опытов	Дозировка кремнезёма, % от стехиометрического содержания в $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2^*$	Время процесса, ч	Параметры реакционной среды и дозировка кремнезёма			Количественные показатели синтеза пирссонита (без учёта затравочной фазы)	
			Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в содовом растворе, г/л	Приведённая концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в маточном содовом растворе, г/л	Дозировка кремнегеля в пересчёте на SiO_2 , г	Степень конверсии CaO в пирссонит, %	Выход пирссонита на единицу CaO , %
1	0	1	199,57	167,75	0,00	32,60	140,86
		2	199,57	136,01	0,00	65,10	281,33
		4	199,57	131,79	0,00	69,43	300,03
		6	199,57	130,68	0,00	70,57	304,96
2	10	1	199,96	169,21	1,18	31,49	136,10
		2	199,96	144,29	1,18	57,02	246,41
		4	199,96	141,14	1,18	60,24	260,33
		6	199,96	132,28	1,18	69,32	299,56
3	50	1	199,62	169,85	5,91	30,84	133,27
		2	199,62	147,40	5,91	53,83	232,62
		4	199,62	145,40	5,91	55,88	241,50
		6	199,62	133,11	5,91	68,47	295,90
4	100	1	199,77	170,90	11,81	29,57	127,80
		2	199,77	150,24	11,81	50,73	219,24
		4	199,77	149,65	11,81	51,33	221,82
		6	199,77	133,44	11,81	67,93	293,57

Примечание – расчёт выполнен на основе содержания CaO в исходной навеске кальцита, $m(\text{CaO}) = 22,05$ г.

Сравнительный анализ гранулометрических характеристик твёрдых продуктов синтеза двойных карбонатов, полученных при варьировании расхода силикатной фазы и приведённых в таблице 4.6, позволяет выявить закономерное сокращение времени изотермической выдержки, необходимого для образования крупных кристаллов кальцийсодержащего компонента, что выступает необходимым условием для эффективного разделения CaO и SiO_2 в ходе гидрохимической конверсии нефелинового шлама. Наиболее репрезентативные профили распределения частиц по крупности в осадках, присущие дозировкам кремнезёма 10 масс. % и 100 масс.% (серии опытов № 2 и № 4 соответственно), представлены на рисунке 4.17 и демонстрируют полимодальный характер дифференциальных кривых с доминирующим максимумом в области 90-180 мкм. При этом изменение фракционного состава образцов, полученных в соответствующих серии № 2 технологических условиях (рисунок 4.17, а), демонстрирует сходную динамику с установленными в разделе 4.2 закономерностями формирования пиррсонита при расходе затравочного материала 150 масс. % и выражается в монотонном росте медианного диаметра (d_{50}) частиц от 63,17 до 102,19 мкм за весь исследованный период гидрохимической обработки. В свою очередь, увеличение дозировки силикатной фазы до 100 масс.% (рисунок 4.17, б) обеспечивает интенсификацию процесса образования крупнокристаллической целевой фазы и, как следствие, достижение максимального значения d_{50} , равного 106,03 мкм, при четырёхчасовой изотермической выдержке с последующим снижением до 83,94 мкм к завершению гетерогенного взаимодействия (6 ч). Наблюдаемая динамика распределения свидетельствует о превалировании процесса вторичной нуклеации над направленным ростом индивидов, а также развитии механического диспергирования кристаллов в условиях высокой концентрации дисперсной фазы в реакционной среде.

Таблица 4.6 – Гранулометрические характеристики твердых продуктов синтеза пирссонита при различной дозировке кремнезёма (по данным автора)

Дозировка затравки, % от стехиометрического содержания в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Медианный диаметр (d_{50}) частиц при различной продолжительности синтеза пирссонита, мкм			
	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч
0	61,44	83,95	94,97	109,14
10	63,17	86,43	97,56	102,19
50	64,73	89,96	101,46	92,78
100	65,88	92,87	106,03	83,94

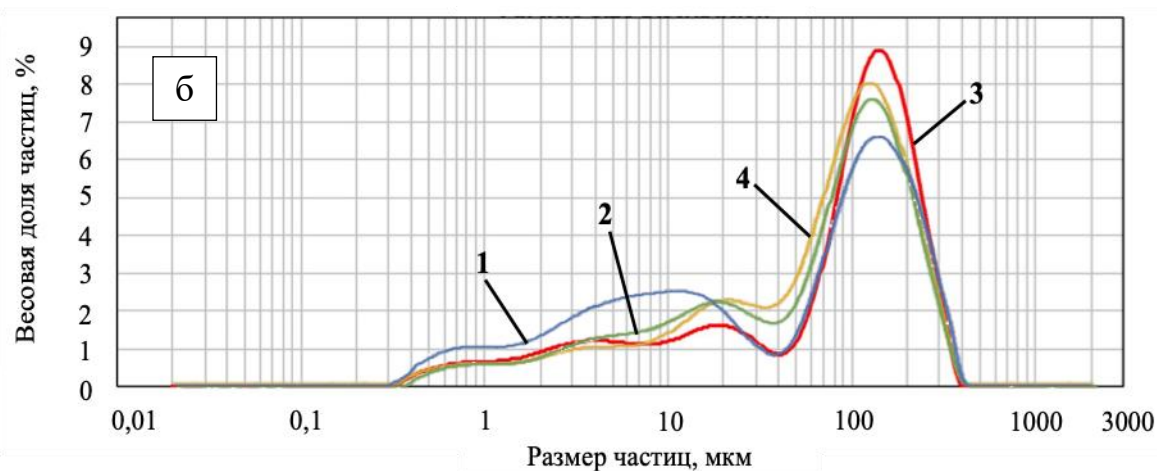
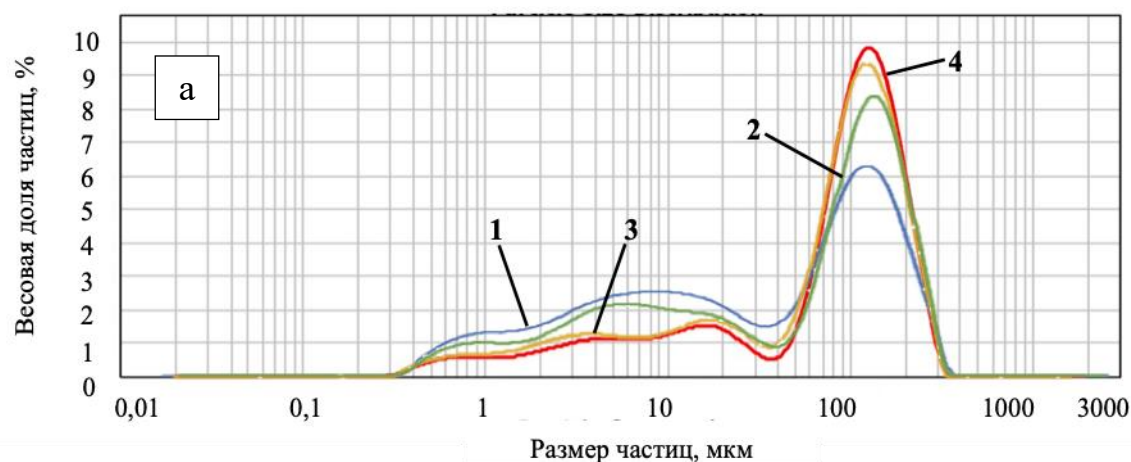


Рисунок 4.17 – Распределение по крупности частиц в твёрдых продуктах синтеза пирссонита при дозировке кремнезёма 10 масс. % (а) и 100 масс. % (б) и различной продолжительности гидрохимической обработки: 1 – 1 ч.; 2 – 2 ч.; 3 – 4 ч.; 4 – 6 ч. (составлено автором)

Исследование структурно-морфологических особенностей твёрдых продуктов синтеза двойной карбонатной соли при варьировании дозировки кремнезёма (рисунок 4.18) позволяет установить высокую степень окристаллизованности материала и совершенство огранки характерного для пирссонита ромбовидного призматического габитуса, зафиксированные на примере представительных образцов серий опытов № 2 и № 4 с наибольшим

медианным диаметром частиц. Наряду с этим, полученные результаты свидетельствуют о закономерном влиянии содержания силикатной фазы в реакционной системе на совершенство структуры поверхности целевой фазы, что проявляется в формировании обособленных монокристаллических индивидов с минимальным количеством дефектов при расходе синтетического кремнезёма 100 масс. % (рисунок 4.18, б) и, следовательно, предопределяет химическую устойчивость двойной карбонатной соли при последующем селективном гидролитическом разложении. Таким образом, присутствие растворимых форм диоксида кремния в среде сильных электролитов при синтезе пиррсонита не оказывает существенного влияния на количественные показатели процесса, однако обеспечивает пропорциональное увеличению дозировки силикатного компонента сокращение времени изотермической выдержки, необходимой для образования крупных кристаллов целевого вещества с морфологически совершенной поверхностью граней.

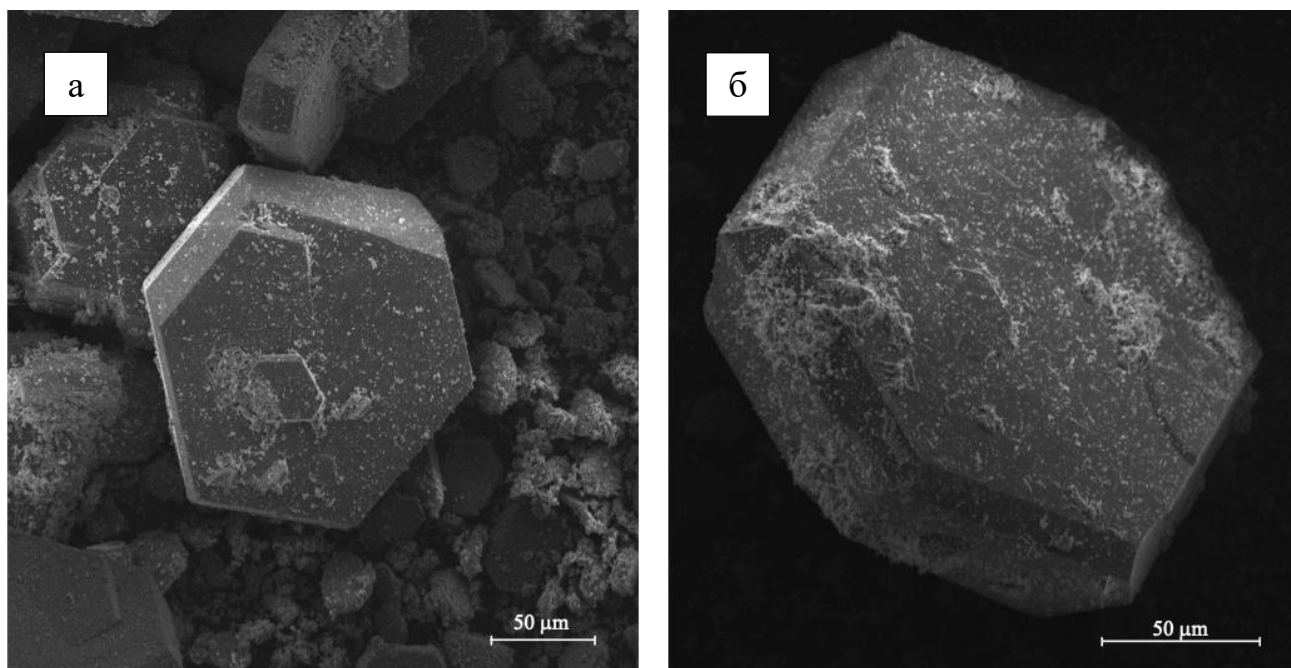


Рисунок 4.18 – Электронные микрофотографии продуктов синтеза пиррсонита при дозировке кремнезёма 10 масс.% (а) и 100 масс.% (б) при продолжительности гидрокимической обработки 6 ч и 4 ч соответственно (фото автора)

4.4 Выводы по Главе 4

Результаты экспериментальных исследований, представленных в четвёртой главе, позволяют сделать следующие выводы по формированию двойных карбонатов щелочного и щелочноземельного металла в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$:

1. Экспериментально подтверждено влияние типа кальцийсодержащего реагента на результативность гетерогенного взаимодействия с образованием двойной карбонатной соли, что проявляется в существенном различии количественных показателей процесса.

2. Установлен технологический режим синтеза двойного карбоната кальция и натрия с использованием затравки пирссонита в количестве 150 масс. % и продолжительности изотермической выдержки 6 часов, что обеспечивает получение твёрдого продукта с высокой степенью однородности, характеризующегося содержанием целевого соединения 85,30% и медианным диаметром (d_{50}) частиц 109,14 мкм, и создает необходимые условия для эффективного отделения кальцийсодержащего компонента от силикатной фазы при гидрохимической переработке белитового шлама.

3. Присутствие растворимых форм диоксида кремния в среде сильных электролитов при синтезе пирссонита не оказывает существенного влияния на количественные показатели процесса, однако обеспечивает пропорциональное увеличению дозировки силикатного компонента сокращение времени изотермической выдержки, необходимой для образования крупных кристаллов целевого вещества с морфологически совершенной поверхностью граней.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

Потенциал использования щелочных алюмосиликатов в производстве глинозёма и попутной продукции хорошо известен благодаря опробованию различных технологических подходов для их переработки [2, 27, 60], лидирующим позициям в этом вопросе отечественной научной школы [4, 5, 29] и опыту реализации комплексных технологических схем применительно к переработке Кольских нефелиновых концентратов и необогащённой уртитовой руды Кия-Шалтырского щелочного массива в Кемеровской области [1, 49, 112]. В настоящее время получение товарного оксида алюминия из минеральных пород указанных геологических объектов, характеризующихся ввиду генезиса полиминеральным составом [68], осуществляется на базе ряда отечественных металлургических предприятий по способу спекания, отличающемуся высокой сложностью и многостадийностью производственного цикла и представленному на рисунке 5.1. При этом сущность данной технологии заключается в приготовлении и спекании известняково-нефелиновой шихты, выщелачивании спёка с получением алюминатного раствора, предназначенного для выделения гидроксида алюминия, глинозёма, соды, поташа и галлия, а также нефелинового шлама, который используется для производства портландцемента. Способ комплексной переработки минерального сырья ввиду относительно высокого содержания щелочных компонентов в составе алюмосиликата позволяет ограничить регулирование химических характеристик сырьевой смеси величиной известкового модуля, что существенно упрощает логику её формирования [13]. Наряду с этим значительным недостатком технологии является использование большого количества природного известняка как на стадии приготовления шихты, так и в производстве портландцемента при утилизации белитового шлама. Это приводит к получению экономически необоснованных объемов строительных и вяжущих материалов на тонну товарного глинозёма, эмиссии углекислого газа в атмосферу вследствие диссоциации карбонатного компонента при высокотемпературном спекании сырьевой смеси и накоплению в шламохранилищах невостребованного количества техногенного отхода. Указанный комплекс проблем промышленного

производства глинозёма из нефелинов к настоящему времени сохранился и приобрёл особую значимость, что обусловлено ужесточением международных и национальных норм по накоплению твёрдых техногенных отходов и регулированию углеродного следа промышленных процессов.

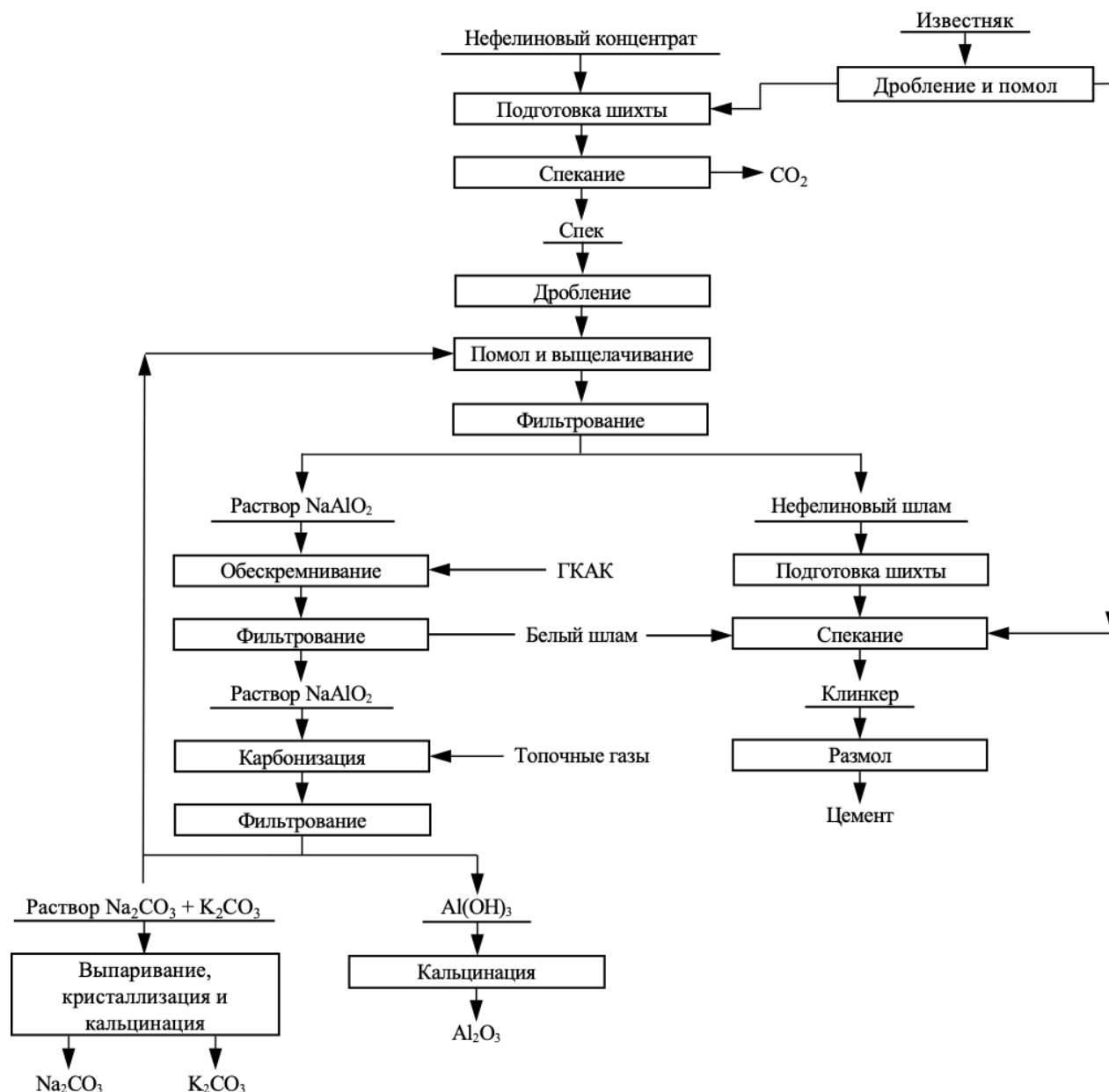


Рисунок 5.1 – Технологическая схема комплексной переработки нефелинового концентрата на глинозём и попутную продукцию [11]

5.1 Научно-технологическое обоснование рециклинга известкового компонента

В рамках перспективного направления повышения эффективности комплексной переработки нефелинового сырья заметный интерес представляет

разработка [43], предусматривающая проведение двухстадийной активации силикатно-кальциевого шлама путём воздействия углекислым газом в водной среде при температуре 25-95 °С в течение 2-6 часов с последующей обработкой щелочным раствором, рисунок 5.2. При этом гидрохимической обработке с получением продукта, отвечающего молярному соотношению $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 3$, подлежит лишь часть общего потока техногенного отхода, которая затем смешивается с оставшейся долей шлама до достижения химического состава сырьевой смеси, необходимого для получения алитового клинкера, что исключает использование природного известняка при утилизации многотоннажного отхода с получением портландцемента.

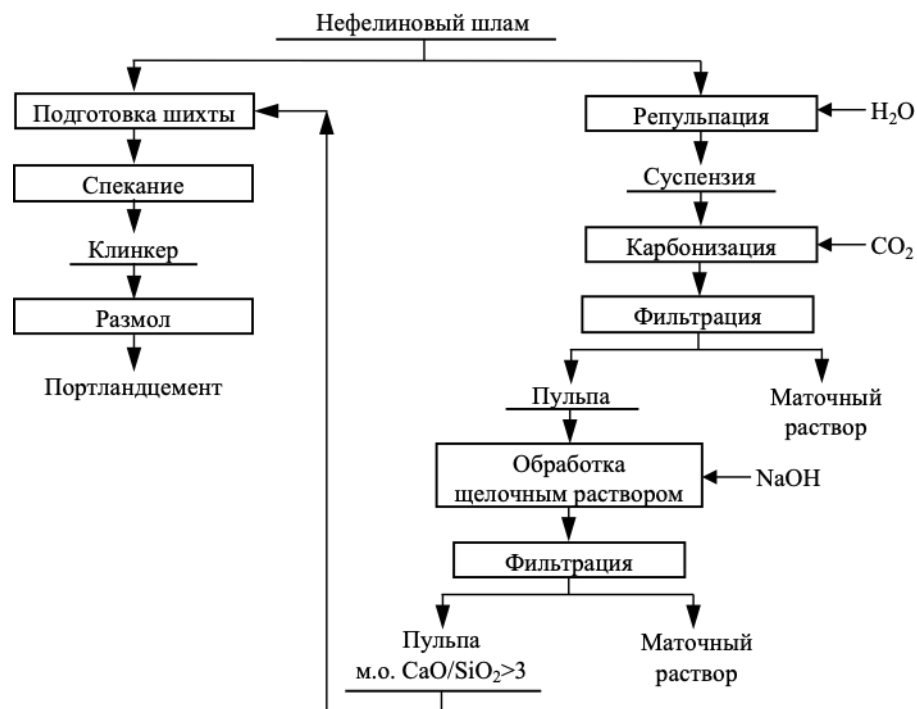


Рисунок 5.2 – Технология двухстадийной активации нефелинового шлама для производства портландцемента [43]

Таким образом, несмотря на заметное место комплексного использования щелочного алюмосиликатного сырья в отечественном производственном секторе и значительный вклад исследовательских коллективов в улучшение показателей его переработки, сохраняется существенная неопределённость в решении вопросов эмиссии парниковых газов и накопления производственных отходов в результате использования природного известняка как одного из ключевых компонентов технологического процесса. В этой связи разработка научно-технологических

подходов и технических решений рециклинга известкового компонента при переработке нефелинового сырья определила назначение выполненной работы, теоретические и экспериментальные задачи, связанные с его реализацией.

Предлагаемое техническое решение, применительно к действующей технологии производства глинозёма из щелочных алюмосиликатов, представлено в графической форме на рисунке 5.3 и заключается в разделении нефелинового шлама, полученного в результате выщелачивания известняково-нефелинового спёка с последующим отделением от алюминатного раствора и подвергнутого многостадийной противоточной промывке, на две части. Одна часть поступает на приготовление сырьевой портландцементной смеси, а её доля от общего потока техногенного отхода определяет количество получаемого алитового клинкера, гидравлического вяжущего вещества и, соответственно, выход этих продуктов на тонну глинозёма. Оставшийся объём промытого нефелинового шлама репульпируется в системе реакторов с механическим перемешиванием и подвергается гидрохимической обработке углекислым газом, что обеспечивает конверсию ортосиликата кальция в карбонат кальция согласно уравнению (5.1):



Полученная в ходе изотермической выдержки пульпа фильтруется с разделением на жидкую и твёрдую фазы. При этом фильтрат направляется на разбавление потока многотоннажного отхода, подвергающегося углекислотной конверсии, в то время как осадок подвергается химической обработке с целью селективного выделения и отделения кальцийсодержащего материала от силикатного компонента. Это обеспечивает получение известкового продукта с остаточным содержанием SiO_2 на уровне 2-3 масс.%, что отвечает качеству природного известняка соответственно 1-го и 2-го сортов. Реализация данного этапа возможна как посредством растворения силикатного компонента в щелочных растворах (рисунок 5.4), так и на основе формирования крупнокристаллического осадка пирссонита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в присутствии затравочного материала (рисунок 5.5), технологические режимы синтеза которого установлены в Главе 4. По результатам химического анализа на содержание CaO и SiO_2 в

регенерированном известковом материале выполняется расчёт количества продукта, направляемого на стадию приготовления сырьевой портландцементной смеси, где он смешивается с первой частью исходного нефелинового шлама до получения гомогенной шихты с заданным известковым модулем, характерным для клинкера алито-белитового состава. При этом оставшийся объем потока конверсионного продукта поступает на передел приготовления известняково-нефелиновой шихты и механически смешивается с её основными компонентами до достижения требуемого молярного отношения CaO/SiO_2 , что обеспечивает эквивалентную замену природного известняка оборотным известковым компонентом и, как следствие, способствует снижению углеродного следа производства глинозёма, созданию условий для гармонизации выхода основной и попутной продукции.

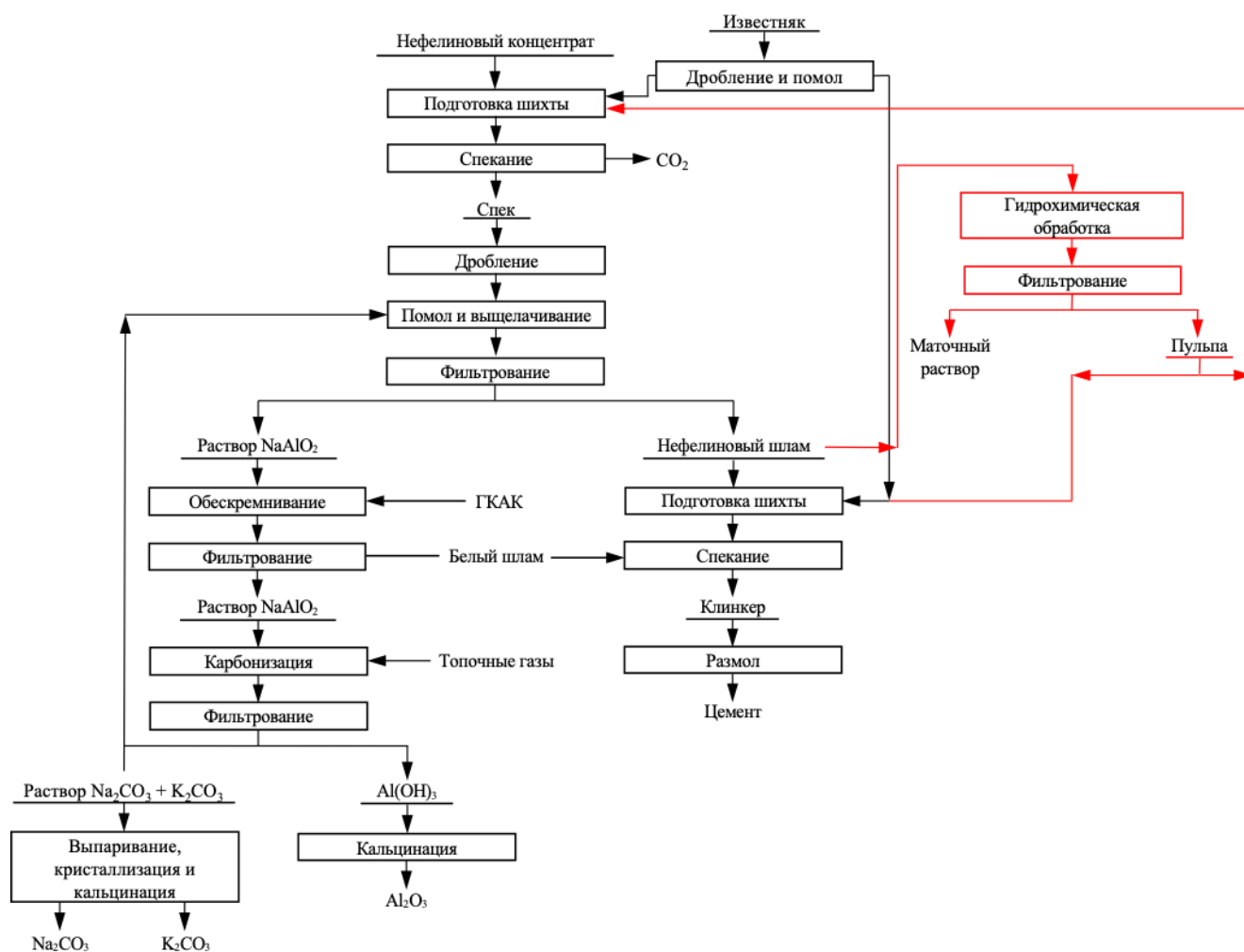


Рисунок 5.3 – Усовершенствованная технологическая схема комплексной переработки нефелинового концентрата на глинозём и попутную продукции (составлено автором)

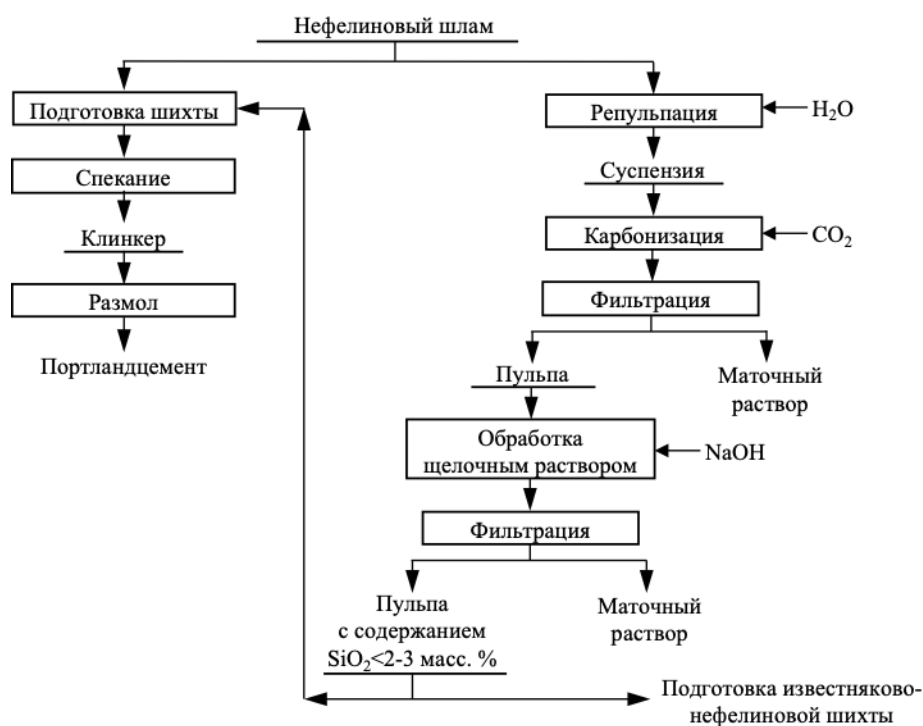


Рисунок 5.4 – Технологическая схема гидрохимической конверсии ортосиликата кальция с селективным растворением силикатной фазы в щелочном растворе (составлено автором)

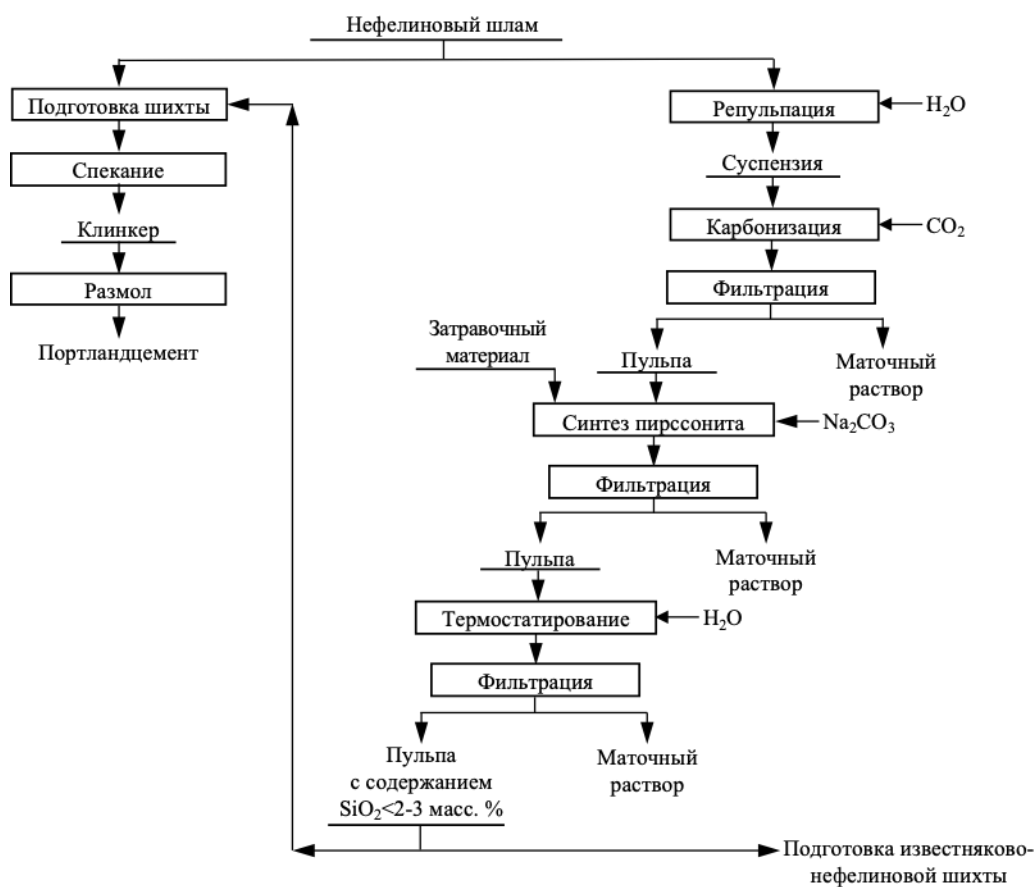


Рисунок 5.5 – Технологическая схема гидрохимической конверсии ортосиликата кальция на основе формирования крупнокристаллического осадка пиррсонита в присутствии затравочного материала (составлено автором)

Переход от технологических основ рециклинга известкового компонента к экспериментальной проверке возможности вовлечения в производственный цикл регенерированного материала, полученного в результате гидрохимической обработки многотоннажного отхода, осуществлен посредством адаптации предлагаемого способа [46] применительно к существующей схеме комплексной переработки нефелинового сырья на глинозём и попутную продукцию. В соответствии с изложенными принципами технологического решения методика экспериментального исследования методика экспериментального исследования включала репульпацию пробы силикатно-кальциевого шлама водой до отношения жидкого к твёрдому по массе 6 – 10, её нагревание до температуры 50 – 70 °С и подачу в пульпу газовоздушной смеси до достижения требуемой степени конверсии. При этом были использованы одно- и многореакторные лабораторные системы Auto-LAB и Auto-MATE II с ёмкостью стальных сосудов от 500 мл до 5 л, позволяющие поддерживать постоянный объём жидкой фазы, стабильный режим перемешивания и температуру процесса с точностью до 0,1 °С. По окончании гидрохимического взаимодействия полученную суспензию подвергали вакуумному фильтрованию, а твёрдый конверсионный продукт в целях отделения образовавшейся на предшествующей стадии кремнекислоты обрабатывали раствором каустической щёлочи с последующим разделением фаз и определением известкового модуля регенерированного материала по результатам анализа на содержание CaO и SiO₂.

При выполнении экспериментальных исследований был использован метод покоординатной оптимизации, позволяющий установить предпочтительные режимы ведения процесса углекислотной конверсии ортосиликата кальция, получить карбонатный материал с содержанием SiO₂ не более 2-3 масс. %, а также обеспечить приготовление сырьевой портландцементной смеси алитового типа и известняково-нефелиновой шихты. В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую пробу нефелинового шлама ООО «Пикалёвский глинозёмный завод» следующего химического состава, % масс.: CaO – 57,62; SiO₂ – 30,68; Al₂O₃ – 2,83; Fe₂O₃ – 2,38; R₂O – 1,75; п.п.п. – 3,1.

На начальном этапе оптимизационного исследования использовали ранее полученные эмпирические данные [61, 86], что позволило существенно сократить число опытов для поиска режимных параметров, обеспечивающих достижение требуемых показателей процесса и приведённых в таблице 5.1. В этой связи нефелиновый шлам подвергали репульпированию водой до достижения массового соотношения жидкого и твёрдого 6/1, с последующей обработкой полученной суспензии газовоздушной смесью при температуре 50 °С в течение 5 часов. По окончании процесса пульпу подвергали вакуумному фильтрованию, осадок промывали дистиллированной водой до достижения слабощелочной реакции фильтрата по значению pH, сушили при 110 °С до постоянной массы и направляли на обработку щелочным раствором для растворения образовавшегося силикатного компонента. По результатам анализа степень конверсии нефелинового шлама составила 74,8 %, что обеспечило получение известкового компонента с $\alpha_{\text{изв}} = 8,12$ при содержании CaO – 53,10 % и SiO₂ – 7,01 %. Таким образом, проба известкового компонента по содержанию SiO₂ не удовлетворяет требованиям к известняку для глинозёмного производства, устанавливающим содержание SiO₂ не более 2,0 – 3,0 % согласно ТУ 57-43-060-00196368-97.

Таблица 5.1 – Схема варьирования технологически значимых факторов в процессе гидрохимической обработки нефелинового шлама (по данным автора)

№№ опытов	Режимные показатели процесса конверсии		
	Ж/Т	Температура процесса, °С	Время процесса, ч
1	6/1	50	5
2	6/1	70	5
3	8/1	70	5
4	8/1	70	7
5	10/1	70	7

На втором шаге температуру углекислотной обработки увеличили до 70 °С с сохранением остальных режимных показателей процесса. По результатам анализа степень конверсии нефелинового шлама составила 87,3 %, что обеспечило получение известкового компонента с $\alpha_{\text{изв}} = 16,63$ при содержании CaO – 52,32 % и SiO₂ – 3,37 %. Таким образом, несмотря на достаточно высокий известковый модуль пробы, обеспечивающий возможность её эффективного использования в производстве портландцемента, она не соответствует

требованиям по содержанию SiO_2 для использования в получении глинозёма и, следовательно, для приготовления известняково-нефелиновой шихты.

С учётом достижения на втором этапе поиска достаточно высоких показателей конверсии, температура исследуемого процесса была зафиксирована на уровне 70°C , а в качестве варьируемого параметра использовали концентрацию твёрдого в пульпе, увеличив ж/т до 8/1. По результатам анализа степень конверсии нефелинового шлама составила 91,5 %, что обеспечило получение известкового компонента с $\alpha_{\text{изв}} = 26,3$ при содержании $\text{CaO} - 52,06\%$ и $\text{SiO}_2 - 2,13\%$. Таким образом, полученная проба известкового компонента удовлетворяет требованиям для приготовления как известняково-нефелиновой шихты, так и сырьевой портландцементной смеси. Известные данные о составе нефелинового шлама и известкового компонента позволяют рассчитать распределение потока нефелинового шлама в зависимости от доли известкового компонента, предназначенного для приготовления сырьевой портландцементной смеси и известняково-нефелиновой шихты по уравнению (2.35). Применительно к результатам третьего шага оптимизации расчёт потоков выполнен для следующих долей известкового компонента, поступающих на приготовление сырьевой портландцементной смеси алитового состава: $y = 1,0; 0,5; 0,0$. Этому распределению известкового компонента отвечают следующие доли потока нефелинового шлама для приготовления сырьевой портландцементной смеси алитового состава: $x = 0,6433; 0,4742; 0,0$. Имеющиеся данные позволяют рассчитать состав сырьевой портландцементной смеси и её количество на единицу утилизируемого нефелинового шлама. Например, при утилизации 100 г шлама согласно заданному распределению компонентов потребуется соответственно нефелинового шлама / известкового компонента, г/г: 64,33/39,48; 47,42/29,10; 0,0/0,0. Тогда количество сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера соответственно составляет, г: 103,81; 76,52; 0,0. При этом первый вариант отвечает полному использованию известкового компонента для производства портландцемента, второй – 50 %-ному распределению известкового компонента, а третий вариант предполагает гидрохимическую обработку всего потока нефелинового шлама с использованием

полученного известкового компонента на стадии приготовления известняково-нефелиновой шихты, что исключает попутное производство портландцемента.

Состав и количество известняково-нефелиновой шихты рассчитывались по уравнениям (5.2)-(5.4) с учётом известных молярных соотношений согласно стехиометрии процессов и практики спекания, а также баланса веществ с использованием известного состава её компонентов, включая Кольский нефелиновый концентрат, Пикалёвский известняк, оборотный известковый компонент и соду марки «ч.д.а.»:

$$\alpha_{щ}^{ших} = \frac{v_{Na_2O}^{ших} + v_{K_2O}^{ших}}{v_{Al_2O_3}^{ших} + v_{Fe_2O_3}^{ших}} = 1,0; \quad (5.2)$$

$$\alpha_{изв}^{ших} = \frac{v_{CaO}^{ших}}{v_{SiO_2}^{ших}} = 2,0; \quad (5.3)$$

$$v_{CaO}^{ших} = v_{CaO}^{неф. ш}, \quad (5.4)$$

где $\alpha_{щ}^{ших}$ – щелочной модуль шихты; $\alpha_{изв}^{ших}$ – известковый модуль шихты; $v_{Na_2O}^{ших}$, $v_{K_2O}^{ших}$, $v_{Al_2O_3}^{ших}$, $v_{Fe_2O_3}^{ших}$, $v_{CaO}^{ших}$, $v_{SiO_2}^{ших}$ – число молей соответствующих оксидов в шихте; $v_{CaO}^{неф. ш}$ – число молей оксида кальция в нефелиновом шламе.

Количественный расчёт известняково-нефелиновой шихты выполнялся для ранее принятого распределения кальцийсодержащего компонента при утилизации 100 г нефелинового шлама, применительно к использованию пробы Кольского нефелинового концентрата (масс. %: Al_2O_3 – 28,8; SiO_2 – 44,5; Na_2O – 12,9; K_2O – 7,3; Fe_2O_3 – 3,3) и Пикалёвского известняка (масс. %: CaO – 53,3; SiO_2 – 2,01; Al_2O_3 – 0,41; Fe_2O_3 – 0,56). При этом были определены следующие составы сырьевых смесей в зависимости от доли использования оборотного регенерированного материала:

– при использовании только природного известняка в составе шихты, без оборота известкового компонента, её расчётный состав включает, г: 64,49 – нефелиновый концентрат; 108,11 – известняк; 1,19 – сода;

– при 50 % использовании оборотного известкового компонента в составе шихты, её расчётный состав включает, г: 64,41 – нефелиновый концентрат; 79,77 – известняк; 29,10 – известковый компонент; 1,36 – сода;

– при полном переходе на оборотный известковый компонент в составе шихты, её расчётный состав включает, г: 64,07 – нефелиновый концентрат; 110,69 – известковый компонент; 1,84 – сода.

Проверка правильности приготовления образцов сырьевых смесей и шихт выполнялась экспериментально с использованием предварительно высушенных при температуре 100 °С до постоянной массы и измельчённых до остатка на сите +80 мкм не более 5 – 7 %. Сырьевые компоненты взвешивались с точностью до сотых долей грамма и поступали на усреднение состава с применением лабораторного ротационного смесителя. Затем определялся химический состав полученных смесей и шихт для расчёта установленных значений модулей, которые с точностью до 1 % не должны отличаться от величин, заданных уравнениями (5.2) и (5.3). Результаты определения показателей гидрохимической обработки ортосиликата кальция, а также расчётные и экспериментально установленные составы смесей и шихт в зависимости от долевого распределения нефелинового шлама и известкового компонента сведены в таблицах 5.2 и 5.3.

Таблица 5.2 – Показатели гидрохимической обработки нефелинового шлама и приготовления сырьевой портландцементной смеси (по данным автора)

№№ опытов	Степень конверсии, %	Показатели состава известкового компонента			Показатели приготовления сырьевой портландцементной смеси*			
		CaO, %	SiO ₂ , %	$\alpha_{изв}^{III}$	у, доли ед.	х, доли ед.	Выход сырьевой п/ц смеси в % от массы неф. шлама	$\alpha_{изв}^{CM}$
1	74,80	53,10	7,01	8,12	—	—	—	—
2	87,30	52,32	3,37	16,63	—	—	—	—
3	91,50	52,06	2,13	26,30	1,00	0,64	103,81	3,02
					0,50	0,47	76,52	3,03
					0,00	0,00	0,00	—
4	94,10	36,02	1,56	35,36	0,90	0,63	100,29	3,01
					0,50	0,52	77,15	3,02
					0,10	0,16	25,13	3,02
5	97,80	51,67	0,36	153,78	0,75	0,60	93,45	3,00
					0,50	0,50	77,86	3,01
					0,25	0,33	51,92	3,01

Принятые сокращения: неф. – нефелиновый; $\alpha_{изв}^{CM}$ – известковый модуль сырьевой портландцементной смеси.

Таблица 5.3 – Показатели приготовления известняково-нефелиновой шихты с использованием известкового компонента после гидрохимической обработки исходного силикатно-кальциевого шлама* (по данным автора)

№№ опытов	(1-у)**, доли ед.	Компонентный состав и выход известняково-нефелиновой шихты в % от массы неф. шлама					Степень замещения известняка изв. комп., %	$\alpha_{шх}$	$\alpha_{изв}$
		неф. конц.***	известняк	изв. комп.***	сода	выход шихты			
3	0,00	64,49	108,11	–	1,19	173,79	0,0	0,99	1,99
	0,50	64,41	79,77	29,1	1,36	174,64	26,15	1,00	2,01
	1,00	64,07	–	110,69	1,84	176,60	100,0	1,01	2,02
4	0,10	64,52	104,05	4,17	1,24	173,98	3,80	1,00	1,99
	0,50	64,74	80,03	28,91	1,59	175,27	26,27	1,00	2,00
	0,90	65,23	25,81	84,73	2,36	178,13	76,40	1,01	2,01
5	0,25	64,88	97,29	11,16	1,35	174,68	10,56	0,99	2,00
	0,50	65,48	81,06	27,90	1,60	176,04	26,16	1,00	2,01
	0,75	68,92	54,04	55,77	2,04	180,77	51,51	1,01	2,02

Примечания

* Из таблицы исключены опыты 1 и 2 как не удовлетворяющие требованию по содержанию SiO_2 в известковом компоненте.

** у – доля известкового компонента для приготовления сырьевой портландцементной смеси; (1-у) – доля известкового компонента для приготовления известняково-нефелиновой шихты.

*** Принятые сокращения: неф. конц. – нефелиновый концентрат; изв. комп. – известковый компонент.

На следующем этапе оптимизации были сохранены режимные параметры третьего этапа, но увеличена длительность процесса до 7 часов, благодаря чему степень конверсии ортосиликата кальция при гидрохимической обработке многотоннажного отхода глинозёмного производства составила 94,1 %, что обеспечивало получение известкового компонента с $\alpha_{изв} = 35,56$ при содержании CaO – 51,77 % и SiO_2 – 1,56 %. Таким образом, выделенный твёрдый продукт в полной мере удовлетворяет регламентированным требованиям как приготовления известняково-нефелиновой шихты, так и получения портландцементной смеси. При этом количественное распределение силикатно-кальциевого шлама, компонентные составы сырьевых смесей и шихт рассчитывались и экспериментально определялись применительно к долям известкового компонента для получения смеси алитового состава $у = 0,9; 0,5; 0,1$. Результаты их выполнения сведены в таблицы 5.2 и 5.3.

На последнем этапе оптимизации режима гидрохимической обработки нефелинового шлама отношение ж/т было увеличено до 10/1 с сохранением остальных режимных показателей на предыдущем уровне. При этом степень конверсии ортосиликата кальция составила 97,8 %, что обеспечило получение известкового компонента с $\alpha_{\text{изв}} = 153,78$ при содержании CaO – 51,67 % и SiO₂ – 0,36 %, а полученная проба известкового компонента с запасом удовлетворяет требованиям для приготовления как известняково-нефелиновой шихты, так и портландцементной смеси. В таблицах 5.2 и 5.3 приведены результаты определения показателей углекислотной конверсии, а также расчётные и экспериментально установленные количественные составы сырьевых смесей и шихт применительно к следующим долям известкового компонента для получения шихты, необходимой для производства алитового клинкера: $y = 0,75; 0,5; 0,25$.

5.2 Оценка экологической и экономической эффективности предложенных технологических решений для комплексной переработки щелочных алюмосиликатов

Экологическая эффективность разработанного технологического решения по снижению эмиссии углекислого газа при комплексной переработке нефелинового сырья достигается посредством эквивалентной замены природного известняка регенерированным карбонатным материалом с требуемым содержанием SiO₂ в производстве глинозёма и портландцемента, что обеспечивает гармонизацию выхода основной и попутной продукции. При этом установленные в Главе 2 зависимости регенерации и рециклинга известкового компонента позволяют определить расчётные показатели выбросов диоксида углерода в атмосферу в результате использования природного известняка с учётом соотношения объемов основной (глинозём) и попутной продукции (портландцемент). Количественная оценка эмиссии CO₂ и расхода кальцийсодержащего сырья выполнена применительно к переработке Кольского нефелинового концентрата, известняка Пикалёвского месторождения, а также силикатно-кальциевого шлама, подлежащего обработке с получением

[illegible]

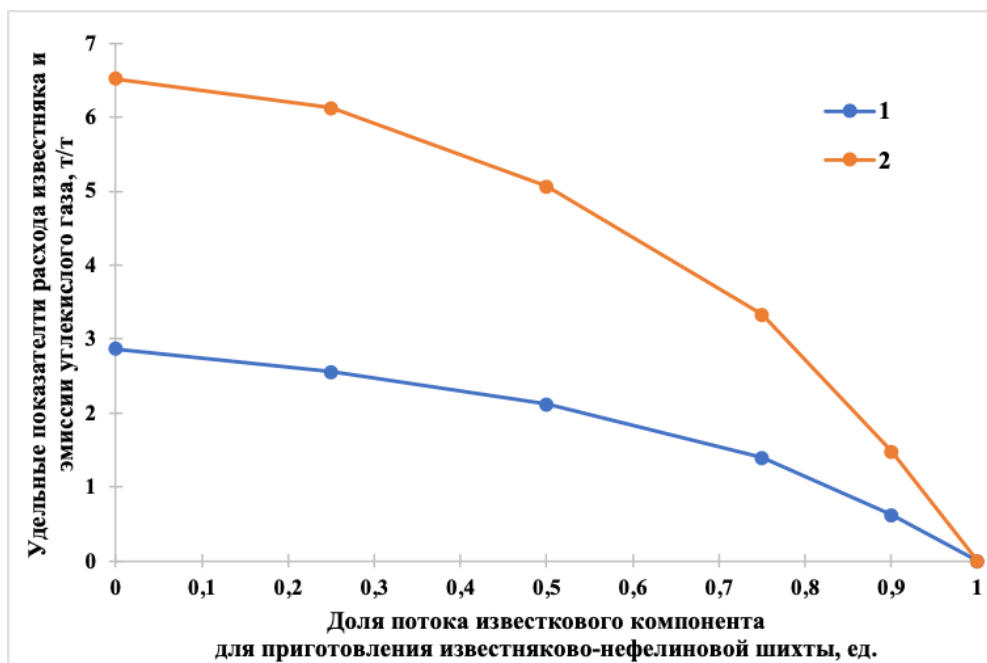


Рисунок 5.6 – Усреднённые расчётные показатели эмиссии углекислого газа (1) и расхода природного известняка (2) в т/т производного оксида алюминия с товарным выходом 85 % при переработке Кольского нефелинового концентрата в зависимости от доли потока оборотного известкового компонента ($1 - y$) для приготовления известняково-нефелиновой шихты (составлено автором)

Алгоритм определения удельного расхода известняка и эмиссии диоксида углерода математическим способом включал:

- расчёт по уравнению (2.36) доли потока нефелинового шлама (x) для приготовления сырьевой портландцементной смеси с учётом расхода регенерированного известкового компонента (y), удовлетворяющего составу по содержанию SiO_2 , для получения клинкера алитового типа при степени конверсии ортосиликата кальция 0,90; 0,95 и 1,0. При этом распределение потоков задавалось долей известкового компонента, которая для каждого конверсионного продукта составляла: 1,0; 0,75; 0,5; 0,25 и 0,0.

- определение количества конверсионного кальцийсодержащего компонента теоретического состава (таблица 5.4) для приготовления сырьевой портландцементной смеси и известняково-нефелиновой шихты в расчёте на полную утилизацию 100 г силикатно-кальциевого шлама при заданном распределении потоков.

– оценка потребности в природном известняке и нефелиновом концентрате в соответствии с уравнением (5.3) без учёта в составе шихты соды и связанной с ней эмиссии углекислого газа.

– расчёт удельных выбросов диоксида углерода и расхода природного известняка на единицу извлечённого Al_2O_3 при его товарном выходе 85 % от содержания в нефелиновом концентрате, учитывающий количество CO_2 , выделение которого связано только с диссоциацией природного известняка.

В этой связи экономический эффект от вовлечения в технологический процесс регенерированного известкового материала с содержанием SiO_2 не более 2 - 3 масс. % обусловлен снижением прямых издержек глинозёмного предприятия на добычу, внутризаводскую транспортировку и складирование соответствующего полезного ископаемого за счёт сокращения объемов его потребления. Расчёт технико-экономических показателей выполнялся при условии полной замены природного известняка продуктом углекислотной конверсии ортосиликата кальция на стадии приготовления портландцементной смеси алитового типа, а также без учёта сопутствующих цеховых расходов на реализацию гидрохимической обработки исходного силикатно-кальциевого шлама. При этом прогнозируемое годовое снижение издержек от реализации предложенного способа повышения эффективности использования щелочного алюмосиликата в масштабе действующего глинозёмного завода определяется по формуле (5.9):

$$\mathcal{E}_Г = V_{ГЛ} \cdot U_{ИЗВ} \cdot C_{ИЗВ}, \quad (5.9)$$

где $V_{ГЛ}$ – годовой объем производства глинозёма, т/год;

$U_{ИЗВ}$ – удельный расход природного известняка, используемого на стадии приготовления портландцементной смеси алитового состава, в пересчёте на тонну глинозёма, т/т;

$C_{ИЗВ}$ – базовые прямые издержки на добычу, внутризаводскую транспортировку и складирование одной тонны природного известняка, руб/т.

На основании производственных данных о материальных потоках комплексной переработки нефелинового сырья на глинозём и попутную

продукцию величина прогнозируемого экономического эффекта вычислялась применительно к масштабам деятельности ООО «Пикалевский глинозёмный завод», фактический годовой объем выпуска которого за 2025 год составил 244,59 тыс. тонн товарного оксида алюминия [23]. При удельном выходе силикатно-кальцевого шлама в рамках технологического цикла 6,2 т/т Al_2O_3 и регламентированном расходе природного известняка, составляющем 6,3 т с условно принятой для расчетов себестоимостью 1000 руб/т и обеспечивающем получение сырьевой портландцементной смеси алитового типа, эквивалентная замена указанного полезного ископаемого регенерированным карбонатным материалом позволяет достичь значительного экономического эффекта, расчётная формула (5.10):

$$\mathcal{E}_r = 244590 \cdot 6,3 \cdot 1000 = 1,54 \text{ млрд. руб.} \quad (5.10)$$

5.3 Выводы по Главе 5

По результатам разработки принципиальной технологической схемы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья, предусматривающей регенерацию и рециклинг известкового компонента, сформулированы следующие выводы:

1. Экспериментально подтверждена возможность повторного использования регенерированного известкового компонента в производстве глинозёма и портландцемента в зависимости от его долевого распределения с эквивалентной заменой природного известняка в составе сырьевых смесей и шихт, удовлетворяющих базовым показателям их качества по величине щелочного и известкового модуля.

2. Установлены закономерности снижения углеродного следа технологии комплексной переработки нефелинового сырья в зависимости от доли потока исходного шлама, поступающего на углекислотную обработку, и степени конверсии ортосиликата кальция.

3. Экономический эффект от вовлечения в технологический процесс регенерированного известкового материала с содержанием SiO_2 не более 2 -

З масс. % обусловлен снижением прямых издержек глинозёмного предприятия на добычу, внутризаводскую транспортировку и складирование соответствующего полезного ископаемого за счёт сокращения объемов его потребления и в масштабах деятельности ООО «Пикалевский глинозёмный завод» составляет 1,54 млрд руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной диссертационной работе решена научно-технологическая задача повышения эффективности и экологической безопасности переработки нефелиновых руд и концентратов на глинозём и попутную продукцию, которая заключается в установлении физико-химических закономерностей формирования структуры и состава гидрокарбоалюминатов кальция в зависимости от природы щелочных металлов в алюминатном растворе и получении обратного известкового материала, пригодного для эквивалентной замены природного известняка в замкнутом цикле комплексного использования данного минерального сырья. Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Анализ текущего состояния и перспектив развития технологий комплексной переработки щелочного алюмосиликатного сырья на глинозём и попутную продукцию позволяет сделать следующие выводы:

– Развитие отечественной глиноземной промышленности в условиях истощения запасов высококачественных алюминийсодержащих руд неразрывно связано с вовлечением в технологический процесс альтернативных сырьевых ресурсов, в частности щелочных алюмосиликатов, а также разработкой и усовершенствованием технологий их комплексной переработки;

– Основные проблемы способа переработки нефелиновых руд и концентратов на глинозём заключаются в сохранении достаточно высокой потребности технологического процесса в использовании природного известняка как на стадии приготовления нефелино-известняковой шихты, так и при утилизации белитового шлама в производстве портландцемента, в получении экономически необоснованных объёмов строительных и вяжущих материалов на тонну товарного оксида алюминия, а также в ограниченности долгосрочного использования такой технологии вследствие накопления в шламохранилищах невостребованного количества отхода и его ежегодного прироста;

– Переработка высококремнистого алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия приводит к плохо предсказуемым изменениям как содержания

калия в используемых технологических системах, так и показателей протекающих в них процессов, что существенно затрудняет переход к интенсивным производственным технологиям и возможность эффективного использования природного сырья данного типа в металлургическом комплексе.

2. Анализ физико-химических основ комплексности использования щелочных алюмосиликатов с получением глинозёма и попутной продукции позволяет сделать следующие выводы:

– Систематизация данных по формированию твёрдых растворов на основе сложных алюминатов, частным случаем которых является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК), предопределяет возможность получения функциональных материалов с новыми оригинальными, представляющими промышленный интерес свойствами в зависимости от природы и соотношения катионов щелочных металлов в реакционной среде.

– В перспективе применение алюмокарбонатов кальция в системах глинозёмного производства и их близких аналогов позволит решить технологические задачи глубокой очистки алюминатных растворов и сточных вод от взвешенных частиц и примесей, получения вяжущих композиций специального назначения, повышения эффективности процесса конверсионной обработки силикатно-кальциевого шлама, разделения соды и поташа в составе технологических растворов.

– Расчётным путём установлено долевое распределение потока регенерированного известкового компонента для производства портландцемента и приготовления известняково-нефелиновой шихты глинозёмного производства в зависимости от степени конверсии нефелинового шлама при гидрохимической обработке и его доли для получения экономически обоснованного количества портландцементного клинкера.

– Термодинамическими расчётами определена вероятность протекания процесса углекислотной конверсии ортосиликата кальция с образованием известкового и силикатного компонентов независимо от сочетания полиморфных модификаций ортосиликата и карбоната кальция.

– Установлена предрасположенность ортосиликата кальция к пассивации продуктами химического взаимодействия, независимо от сочетания полиморфных модификаций соединений кальция, но одновременно с этим установлены заметные различия в сочетании молекулярных объёмов исходных и конечных веществ, что позволяет говорить о более благоприятных условиях конверсии γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с образованием арагонита, исключающих возможность пассивации γ -модификации плёнками гидросиликатов кальция.

– Термодинамическими расчётами определена вероятность проведения синтеза пирссонита в атмосферных условиях посредством гидрохимической конверсии известковых компонентов различной природы.

3. Результаты экспериментальных исследований по установлению влияния природы катиона щелочного металла алюминатного раствора на процесс формирования сложных алюмокарбонатов кальция позволяют сделать следующие выводы:

– Установлены заметные отличия в показателях лабораторного синтеза гидрокарбоалюминатов кальция в натриевых и калиевых алюминатных растворах по степени конверсии оксида кальция в ГКАК, содержанию ключевой кристаллической фазы в осадке и стехиометрии его насыщения по CO_2 , составляющей соответственно 0,79 и 0,62 моль, а для промышленного образца – 0,45 моль, вследствие изменения физико-химических и технологических условий синтеза.

– Показана возможность результативного синтеза ГКАК в системах глинозёмного производства независимо от природы алюмосиликата и, как следствие, содержания катионов натрия и калия в технологических растворах, что создаёт предпосылки для его получения как при переработке бесщелочного алюминиевого сырья с использованием натрий алюминатных растворов, так и щелочных горных пород, в частности ультракалиевого сырья, с зависимым мольным соотношением ионов Na^+ и K^+ в реакционной среде.

– Морфологические и гранулометрические характеристики образцов достаточно близки, однако имеются некоторые различия в структуре агрегатов,

степени окристаллизованности и размере индивидов, что находит непосредственное отражение в таком показателе, как распределение частиц твёрдого продукта по крупности, сложный профиль которого может быть обусловлен многостадийностью формирования фракционного состава под влиянием ряда независимых факторов.

4. На основе результатов экспериментальных исследований по формированию двойных карбонатов щелочного и щелочноземельного металла в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ можно сформулировать следующие положения:

– Экспериментально подтверждено влияние типа кальцийсодержащего реагента на результативность гетерогенного взаимодействия с образованием двойной карбонатной соли, что проявляется в существенном различии количественных показателей процесса.

– Установлен технологический режим синтеза двойного карбоната кальция и натрия с использованием затравки пирссонита в количестве 150 масс. % и продолжительности изотермической выдержки 6 часов, что обеспечивает получение твёрдого продукта с высокой степенью однородности, характеризующегося содержанием целевого соединения 85,30% и медианным диаметром (d_{50}) частиц 109,14 мкм, и создает необходимые условия для эффективного отделения кальцийсодержащего компонента от силикатной фазы при гидрохимической переработке белитового шлама.

– Присутствие растворимых форм диоксида кремния в среде сильных электролитов при синтезе пирссонита не оказывает существенного влияния на количественные показатели процесса, однако обеспечивает пропорциональное увеличению дозировки силикатного компонента сокращение времени изотермической выдержки, необходимой для образования крупных кристаллов целевого вещества с морфологически совершенной поверхностью граней.

5. По результатам разработки принципиальной технологической схемы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья,

предусматривающей регенерацию и рециклинг известкового компонента, сформулированы следующие выводы:

– Экспериментально подтверждена возможность вовлечения регенерированного известкового компонента в производство глинозёма и портландцемента в зависимости от его долевого распределения с эквивалентной заменой природного известняка в составе сырьевых смесей и шихт, удовлетворяющих базовым показателям их качества по величине щелочного и известкового модуля.

– Установлены закономерности снижения углеродного следа технологии комплексной переработки нефелинового сырья в зависимости от доли потока исходного шлама, поступающего на углекислотную обработку, и степени конверсии ортосиликата кальция.

– Экономический эффект от вовлечения в технологический процесс регенерированного известкового материала с содержанием SiO_2 не более 2 - 3 масс. % обусловлен снижением прямых издержек глинозёмного предприятия на добычу, внутризаводскую транспортировку и складирование соответствующего полезного ископаемого за счёт сокращения объемов его потребления и в масштабах деятельности ООО «Пикалевский глинозёмный завод» составляет 1,54 млрд руб. в год.

Перспективы дальнейшего развития данного научного направления заключаются в повышении эффективности разработанных технологических решений по снижению эмиссии парниковых газов при комплексной переработке нефелинового сырья, а также их последующем внедрении в производственный сектор экономики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В. Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадалянц. – М. : Металлургия, 1990. – 392 с.
2. Абрамов, В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
3. Александров, А. В. Влияние модульных характеристик спека на извлечение глинозема при переработке нефелиновых руд / А. В. Александров, Н. В. Немчинова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2022. – Т. 22. – №. 4. – С. 21-30. – DOI: 10.14529/met220403.
4. Алексеев, А. И. Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция (синтез, свойства, применение) / А. И. Алексеев. – Ленинград : Издательство Ленинградского университета, 1985. – 184 с.
5. Алексеев, А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем/ А. И. Алексеев // Записки Горного института. – 2015. – Т. 215. – С. 75–83.
6. Аман, Э. А. Нефелиновые породы - комплексное алюминиевое сырье / Э. А. Аман, Е. Д. Андреева, С. Я. Данциг, В. В. Пивоваров, Л. Д. Туголесов, Н. С. Шморгуненко. – М. : Недра, 1988. – 190 с.
7. Антропова, И. Г. Известные и перспективные технологии глубокой переработки упорного калийсодержащего алюмосиликатного сырья / И. Г. Антропова, Д. П. Хомякова // Обогащение руд. – 2021. – № 6. – С. 3–8. – DOI: 10.17580/or.2021.06.01.
8. Арлюк, Б. И. Выщелачивание алюминатных спеков / Б. И. Арлюк. – М.: Металлургия, 1979. – 80 с.
9. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедалов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1972. – 351 с.
10. Белов, Н. В. Химия и кристаллохимия цементных минералов / Н. В. Белов, Е. Н. Белова // VI Международный конгресс по химии цемента. – 1976. – Т. 1. – С. 19-24.

11. Беляев, А. И. Металлургия легких металлов / А. И. Беляев. – 6-е издание. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.
12. Бенеславский, С. И. Минералогия бокситов. Критерия оценки качества и технологических свойств бокситовых руд по их вещественному составу / С. И. Бенеславский. – М.: Недра, 1974. – 168 с.
13. Биленко, Л. Ф. Особенности приготовления известняково-нефелиновой шихты глиноземного производства / Л. Ф. Биленко, Р. Я. Дашкевич, А. И. Пивнев, В. П. Логачев. – СПб : АО «Механообр-техника», 1993.
14. Бричкин, В. Н. Влияние калия на растворимость гидроксида алюминия в щелочных алюминатных растворах и их декомпозицию / В. Н. Бричкин, Е. А. Алексеева, Н. В. Николаева, Е. Е. Гордюшенков // Записки Горного института. – 2012. – Т. 196. – С. 113-116.
15. Бричкин, В. Н. Карбонизация алюминатных растворов и ее использование для получения материалов высокой дисперсности / В. Н. Бричкин, В. В. Васильев, Д. В. Федосеев, А. Б. Элдиб // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2018. – Т. 22. – № 6. – С. 196-203. – DOI: 10.21285/1814-3520-2018-6-196-203.
16. Бричкин, В. Н. Количественное влияние затравки на показатели массовой кристаллизации химических осадков / В. Н. Бричкин, Д. А. Кремчеева, В. А. Матвеев // Записки Горного института. – 2015. – № 211. – С. 64-70.
17. Бричкин, В. Н. Применение высокоактивного карбоната кальция для синтеза продуктов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, В. В. Васильев, Е. Е. Гордюшенков // Записки Горного института. – 2013. – Т. 202. – С. 83-87.
18. Бричкин, В. Н. Применение высокоактивного карбоната кальция для синтеза продуктов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, В. В. Васильев, Е. Е. Гордюшенков // Записки Горного института. – 2013. – Т. 202. – С. 83-87.
19. Бричкин, В. Н. Производство глинозема: исторические этапы развития, проблемы и пути их решения. Часть 1. / В. Н. Бричкин, В. В. Васильев,

Р. И. Максимова // iPolytech Journal. – 2023. – Т.27. – № 3. – Р. 583-597. – DOI: 10.21285/1814-3520-2023-3-583-597.

20. Бушинский, Г. И. Геология бокситов / Г. И. Бушинский. – М. : Недра, 1971. – 368 с.

21. Герасимов, А. М. Использование глиносодержащих отходов в качестве пуццолановых добавок / А. М. Герасимов, И. Д. Устинов, О. В. Зырянова // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 313-320. – DOI: 10.31897/PMI.2023.33.

22. Годовой отчет за 2024 год // Международная компания публичное акционерное общество «Объединенная Компания «РУСАЛ» (rusal.ru). [Электронный ресурс]. URL: https://rusal.ru/upload/iblock/13f/uymtbt58942kpd44maf72rwuhae41q12/RUSAL_AR_2024_RU_r101.pdf (Дата обращения: 29.05.2025)

23. Годовой отчет за 2025 год // Международная компания публичное акционерное общество «Объединенная Компания «РУСАЛ» (rusal.ru). [Электронный ресурс]. URL: https://rusal.ru/upload/iblock/1fc/6var7j0wwb2597jrgdj0mondfuf8h0eo/Rusal_AR2025_RUS_book.pdf (Дата обращения: 29.04.2026)

24. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году» / под ред. Д.Д. Тетенькина, О.В. Казанова. – М.: Федеральное агентство по недропользованию, 2025. – 715 с.

25. Дубовиков, О. А. Термодинамическая оценка горения твердого углерода в атмосфере воздуха / О. А. Дубовиков, И. И. Белоглазов // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2026. – Т. 69. – №4. – С. 101 – 110. – DOI: 10.6060/ivkkt.20266904.6427.

26. Кирпаль, Г. Р. Промышленные типы месторождений бокситов и их геолого-экономическая оценка / Г. Р. Кирпаль. – М. : Недра, 1977. – 264 с.

27. Китлер, И. Н. Нефелины - комплексное сырье алюминиевой промышленности / И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 237 с.

28. Куртенков, Р. В. Разработка технологии получения однокомпонентной портландцементной смеси при комплексной переработке нефелинов : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Куртенков Роман Владимирович, 2016. – 154 с. – EDN JCYNPM.

29. Лайнер, А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – 2-е издание. – Москва : Metallurgiya, 1978. – 344 с.

30. Литвинова, Т. Е. Получение легкого золотобетона как перспективное направление утилизации техногенных продуктов (на примере отходов водоотведения) / Т. Е. Литвинова, Д. В. Сучков // Записки Горного института. – 2023. – Т. 264. – С. 906–918.

31. Логинова, И. В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, Д. А. Рогожников, А. В. Кырчиков – Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. – 253 с.

32. Матвеев, В. А. Хибинские рихсчорриты-перспективное сырье для получения калийных удобрений, глинозема и других продуктов / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, В. Н. Бричкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 1–4. – С. 146–152.

33. Наумов, Г. Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

34. Новиков, Н. А. Технология низкотемпературного процесса обескремнивания алюминатных растворов глиноземного производства : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Новиков Николай Александрович. – Санкт-Петербург, 2011. – 171 с. – EDN QFIADH.

35. Патент № 2165888 С1 Российская Федерация, МПК C01F 7/38. Способ получения глинозема из нефелинового сырья : № 99117671/12 : заявл. 12.08.1999 : опубл. 27.04.2001 / В. И. Аникеев, Р. Я. Дашкевич, В. И. Кирко, В. Я. Островляничик,

Н. С. Шмаргуненко ; заявитель Научно-исследовательский физико-технический институт. – EDN GFYKOO.

36. Патент № 2221747 С2 Российская Федерация, МПК С01F 7/38. способ переработки нефелиновых руд : № 2002109806/15 : заявл. 15.04.2002 : опубл. 20.01.2004 / И. У. Ахметов, В. И. Аникеев, А. Г. Пихтовников, Т. Н. Клименко, И. И. Шепелев, О. А. Чашин ; заявитель Открытое акционерное общество "Ачинский глиноземный комбинат". – EDN PVRNPZ.

37. Патент № 2225357 С1 Российская Федерация, МПК С01F 7/38. способ переработки нефелиновых руд : № 2002125623/15 : заявл. 25.09.2002 : опубл. 10.03.2004 / И. У. Ахметов, В. И. Аникеев, А. Г. Пихтовников, И. И. Шепелев, О. А. Чашин, Т. Н. Клименко, К. И. Долгирева, П. П. Арбузов, В. В. Склад ; заявитель Открытое акционерное общество "Ачинский глиноземный комбинат". – EDN STWKSL.

38. Патент № 2300498 С2 Российская Федерация, МПК С01F 7/38. способ переработки низкокачественных нефелиновых руд : № 2005111046/02 : заявл. 14.04.2005 : опубл. 10.06.2007 / А. Г. Пихтовников, В. И. Аникеев, О. А. Чашин, К. И. Долгирева, Ф. Г. Галиуллин ; заявитель Открытое акционерное общество "РУСАЛ Ачинский Глиноземный Комбинат". – EDN YFWTCM.

39. Патент № 2340559 С1, МПК С01F 7/38. Способ переработки нефелиновых руд и концентратов : № 2007122565/15 : заявл. 09.06.2007 : опубл. 10.12.2008 ; заявитель Открытое акционерное общество "РУСАЛ Всероссийский Алюминиево-магнийевый Институт". – EDN VKXXOU.

40. Патент № 2450066 С1 Российская Федерация, МПК С22В 21/00, С01F 7/38, С22В 1/14. способ переработки нефелиновых руд для получения глинозема и содопродуктов : № 2011109408/02 : заявл. 11.03.2011 : опубл. 10.05.2012 / В. Г. Оголь, В. П. Ягин. – EDN WCHRYO.

41. Патент № 2560413 С2 Российская Федерация, МПК С01F 7/16. Способ глубокого обескремнивания алюминатных растворов : № 2013151026/05 : заявл. 15.11.2013 : опубл. 20.08.2015 / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова, В. В. Васильев ; заявитель федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный". – EDN HRNLTC.

42. Патент № 2606821 С Российская Федерация, МПК С22В 21/00, С01F 7/38, С22В 1/14. Способ переработки нефелиновой руды : № 2015137673 : заявл. 03.09.2015 : опубл. 10.01.2017 / И. И. Шепелев, А. Ю. Сахачев, А. Н. Анушенков, А.В. Александров ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет". – EDN WXICEE.

43. Патент № 2640071 С1 Российская Федерация, МПК С04В 7/24. способ гидрохимической обработки нефелинового шлама : № 2016152574 : заявл. 29.12.2016 : опубл. 26.12.2017 / В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, Р. В. Куртенков, В. В. Васильев, И. С. Курудимов ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – EDN HLUONO.

44. Патент № 2655556 С1 Российская Федерация, МПК С04В 7/38, С01F 7/16. способ получения вяжущего : № 2016151074 : заявл. 23.12.2016 : опубл. 28.05.2018 / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова, В. В. Васильев, Р. В. Куртенков ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – EDN PLDCHQ.

45. Патент № 2820256 С1 Российская Федерация, МПК С22В 3/12, С22В 1/16, С01F 7/38. Способ переработки сыннырита с получением калийных удобрений и глинозема : № 2023103385 : заявл. 14.02.2023 : опубл. 31.05.2024 / С. В. Жуков, Е. Б. Никитина, А. В. Нечаев, Д. Г. Детков, А. Е. Каюков, А. Ю. Рыцк ; заявитель Акционерное Общество "Группа компаний "Русредмет", Общество с ограниченной ответственностью "Байкал Недра Гео". – EDN TRHWEA.

46. Патент № 2865057 С1 Российская Федерация, МПК С22В 21/00 (2006.01); С01F 7/38 (2006.01). Способ комплексной переработки нефелинового сырья. Заявка № 2025129286 : заявл. 24.10.2025 : опубл. 30.06.2026 / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, Р. В. Куртенков, **Р. И. Максимова**; заявитель/патентообладатель федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 13с.

47. Певзнер, И. З. Обескремнивание алюминатных растворов / И. З. Певзнер, Н. А. Макаров. – М. : Металлургия, 1974. – 112 с.

48. Пиирайнен, В. Ю. Концепция современной экосистемы для Уральского алюминиевого завода / В. Ю. Пиирайнен, А. В. Михайлов, А. А. Баринкова // Цветные металлы. – 2022. – № 7. – С.39–45. – DOI: 10.17580/tsm.2022.07.04.

49. Пиляева, О. В. Извлечение ценных компонентов в процессе рециклинга техногенных материалов глиноземного производства / О. В. Пиляева, И. И. Шепелев, Е. И. Жуков, А. Ю. Сахачев, Н. В. Головных // Экология и промышленность России. – 2024. – № 4. – С. 15 - 19.

50. Розовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 220 с.

51. Самарянова, Л. Б. Технологические расчеты в производстве глинозема: Учебное пособие для техникумов / Л. Б. Самарянова, А. И. Лайнер. – М. : Металлургия, 1981. – 280 с.

52. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024682672 Российская Федерация. Программа для расчёта химического и вещественного состава твёрдых растворов на основе сложных алюминатов щелочноземельных металлов. Заявка № 2024680941: заявл. 11.09.2024: опубл. 26.09.2024 / В.Н. Бричкин, **Р.И. Максимова**, А.Т. Федоров; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 1с.: ил. – Текст: непосредственный.

53. Сизяков, В. М. Кондиционирование состава известняково-нефелиновых шихт при использовании бесщелочных сырьевых добавок / В. М. Сизяков, В. А. Утков, В. Н. Бричкин, А. М. Гуменюк // Обогащение руд. – 2017. – № 1(367). – С. 51-55. – DOI: 10.17580/or.2017.01.10.

54. Сизяков, В. М. Влияние дисперсности нефелина и известняка на качество алюминатного спека / В. М. Сизяков // Записки Горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 35-40.
55. Сизяков, В. М. Кристаллизация гидрокарбоалюминатов кальция в системе $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / В. М. Сизяков, Е. В. Сизякова, Е. С. Кононенко // Записки Горного института. – 2012. – Т. 197. – С. 230-234.
56. Сизяков, В. М. Металлургия лёгких металлов. Производство глинозёма: Лабораторный практикум / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин. – СПб : СПГИ(ТУ), 2004. – 90 с.
57. Сизяков, В. М. О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трёхкальцевый алюминат / В. М. Сизяков // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71. – №. 8. – С. 1473–1475.
58. Сизяков, В. М. О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии комплексной переработки нефелинов / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин // Записки Горного института. – 2018. – Т. 231. – С. 292-298. – DOI: 10.25515/PMI.2018.3.292.
59. Сизяков, В. М. Обогащение лежалых хвостов флотации апатит-нефелиновых руд / В. М. Сизяков, Ю. П. Назаров, В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова // Обогащение руд. – 2016. – №. 2. – С. 33-39. – DOI: 10.17580/or.2016.02.06.
60. Сизяков, В. М. Повышение качества глинозёма и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В. М. Сизяков, В. И. Корнеев, В. В. Андреев. – М. : Metallurgia, 1986. – 111 с.
61. Сизяков, В. М. Повышение комплексности переработки нефелинового сырья на основе содовой конверсии белитового шлама / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, Р. В. Куртенок // Обогащение руд. – 2016. – № 1. – Р. 54-59. – DOI: 10.17580/or.2016.01.09.
62. Сизяков, В. М. Состояние, проблемы и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов / В. М. Сизяков // Записки Горного института. – 2006. – Т.169 – С. 16-22.

63. Сизяков, В. М. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов / В. М. Сизяков, С. В. Нутрихина, Б. В. Левин // Записки Горного института. – 2012. – Т. 197. – С. 239-244.

64. Сизяков, В. М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков / В. М. Сизяков // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217. – С. 102-112.

65. Сизякова, Е. В. Повышение эффективности способа комплексной переработки нефелинов на основе использования карбоалюминатных соединений : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сизякова Екатерина Викторовна ; Санкт-Петербургский государственный горный университет им. Г.В. Плеханова (технический университет). – Санкт-Петербург, 2007. – 186 с.

66. Спецов, Е. А. Особенности расчёта фазового состава гидроксидов алюминия по данным термического анализа / Е. А. Спецов, Д. И. Артюшевский, Р. Р. Коноплин., В. М. Сизяков // Цветные металлы. – 2023. – № 5. – С. 37-44. – DOI: 10.17580/tsm.2023.05.05.

67. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – Мир. – Москва : Мир, 1996. – 560 с.

68. Титов, В. Н. О происхождении уртитов Хибинского щелочного массива / В. Н. Титов, С. А. Руденко, А. Д. Козловский, Ж. Д. Кузнецов // Записки ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В. Плеханова. – 1971. – Т. 60. – № 2. – С. 19–25.

69. Финин, Д. В. Практика использования бурого угля для агломерации нефелиново-известково-натриевой шихты во вращающейся печи на АО «РУСАЛ Ачинск» / Д. В. Финин, А. В. Куранов, О. Н. Ковтун, Л. П. Колмакова // Цветные металлы. – 2019. – № 9. – С. 36–42. – DOI: 10.17580/tsm.2019.09.06.

70. Чистяков, Д. Г. Влияние состава сырья на параметры производства АО «РУСАЛ Ачинск» / Д. Г. Чистяков, В. О. Голубев, В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин // Цветные металлы. – 2020. – № 10. – С. 27-34. – DOI: 10.17580/tsm.2020.10.04.

71. Шаяхметов, А. У. Особенности термического разложения оксида, пероксида, гидроксида и карбоната кальция / А. У. Шаяхметов, А. Г. Мустафин, И. А. Массалимов // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – №1. – С. 26-32.

72. Шморгуненко, Н. С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н. С. Шморгуненко, В. И. Корнеев. – М.: Металлургия, 1982. – 129 с

73. Элдиб, А. Б. С. Комплексная переработка низкосортного алюминийсодержащего сырья Египта с получением металлургического глинозёма и попутной продукции : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Элдиб Амр Басьюни Саад, 2021. – 170 с. – EDN IQQPDT.

74. Ямнова, Н. А. Новые данные о полиморфных модификациях безводного двухкальциевого ортосиликата / Н. А. Ямнова, Ю. К. Егоров-Тисменко, Е. Р. Гобечия, А. Е. Задов, В. М. Газеев // Новые данные о минералах. – 2008. – № 43. – С. 53-71.

75. Ahn, Ji. W. Synthesis of single phase aragonite precipitated calcium carbonate in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ reaction system / Ji. W. Ahn, J. H. Kim, H. S. Park, Ju. Ah. Kim, Ch. Han, H. Kim // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2005. – Vol. 22. – № 6. – pp.852-856. – DOI: 10.1007/BF02705664

76. Aleksandrov, A. V. Evaluation of the Effect of Nepheline Sinter Structure on Hydration Activity During Alumina Production / A. V. Aleksandrov, N. V. Nemchinova, G. G. Mineev, A. A. Yakovleva // Metallurgist. – 2018. – Vol. 61. – №11-12. – P. 1016 – 1022. – DOI: 10.1007/s11015-018-0601-6.

77. Alumina Production summary for 2024 // International-Aluminium (international-aluminium.org). [Электронный ресурс]. URL: <https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/> (Дата обращения: 10.06.2025).

78. Alumina Refining Market by Refining Process Type, Grade, Application & Global Forecast, 2025 – 2034 // Global Market Insights (gminsights.com). [Электронный

ресурс]. URL: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/alumina-refining-market> (Дата обращения: 09.06.2025).

79. Antropova, I. G. A new method of obtaining potassium magnesium sulfate and magnesium aluminate spinel from synnyrite, a potassium-rich aluminosilicate raw material / I. G. Antropova, A. D. Budaeva, D. P. Khomoksonova, S. Yu. Batueva, P. A. Gulyashinov // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 187. – P. 107779. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107779.

80. Bagani, M. Nepheline Syenite as an Alternative Source for Aluminum Production / M. Bagani, E. Balomenos, D. Panias // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – № 7. – P. 734. – DOI: 10.3390/min11070734.

81. Bazhin, V. Yu. Increasing the speed of information transfer and operational decision-making in metallurgical industry through an industrial bot / V. Yu. Bazhin, O. N. Masko, H. H. Nguyen // *Non-Ferrous Metals*. – 2023. – №. 1. – P. 62-67. – DOI 10.17580/nfm.2023.01.10.

82. Bazhin, V. Yu. Pyrometallurgical Treatment of a Nepheline Charge Using Additives of Natural and Technogenic Origin / V. Yu. Bazhin, V. N. Brichkin, V. M. Sizyakov, M. V. Cherkasova // *Metallurgist*. – 2017. – Vol. 61. – № 1-2. – P. 147-154. – DOI: 10.1007/s11015-017-0468-y.

83. Bertrand, I. Dynamics of phosphorus in the rhizosphere of maize and rape grown on synthetic, phosphated calcite and goethite / I. Bertrand, P. Hinsinger, B. Jaillard, J. C. Arvieu // *Plant and Soil*. – 1999. – Vol. 211. – P. 111-119. – DOI: 10.1023/A:1004328815280

84. Brichkin, V. N. Determination of the Optimal Technological Conditions of Processing of the Alkali Aluminosilicate / V. N. Brichkin, A. M. Gumenyuk, A. V. Panov, A. G. Suss // *Proceedings of the Scientific-Practical Conference «Research and Development – 2016»*. – 2017. – P. 639-647. – DOI: 10.1007/978-3-319-62870-7_67.

85. Brichkin, V. N. Production and recycling of limes in integrated mineral processing / V. N. Brichkin, V. V. Vasiliev, I. S. Bormotov, **R. I. Maksimova** // *Gornyi Zhurnal*. – 2021. – № 11. – P. 88-94. – DOI: 10.17580/gzh.2021.11.12.

86. Brichkin, V. N. Regeneration and recycling of lime component in complex processing of kaolin raw materials / V. N. Brichkin, R. V. Kurtenkov, **R. I. Maksimova**, I. S. Bormotov // *Obogashchenie Rud.* – 2024. – № 4. – P. 32-38. – DOI: 10.17580/or.2024.04.05.

87. Brichkin, V. N. State and development options for the raw material base of aluminum in non-bauxite regions / V. N. Brichkin, R. V. Kurtenkov, A. B. Eldeeb, I. S. Bormotov // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – Vol. 2019. – № 4. – P. 31-37. – DOI: 10.17580/or.2019.04.06.

88. Cherepovitsyn, A. Popularization of carbon capture and storage technology in society: Principles and methods / A. Cherepovitsyn, T. Chvileva, S. Fedoseev // *International Journal of Environmental Research and Public Health.* – 2020. – Vol. 17. – № 22. – P. 1-24. – DOI 10.3390/ijerph17228368.

89. Collier, N. C. Transition and decomposition temperatures of cement phases - a collection of thermal analysis data / N. C. Collier // *Ceramics - Silikaty.* – 2016. – P. 338-343. – DOI: 10.13168/cs.2016.0050.

90. Deng, H. A reactive transport modeling perspective on the dynamics of interface-coupled dissolution-precipitation / H. Deng, J. Poonoosamy, S. Molins // *Applied Geochemistry.* – 2022. – Vol. 137. – P. 105207. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105207.

91. Dheilly, R.-M. Contribution à l'étude de la gaylussite: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / R.-M. Dheilly, J. Tudo // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy.* – 1997. – Vol. 325. – № 7. – P. 407-414.

92. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // *Surface Science Reports.* – 2003. – Vol. 48. – №. 5-8. – P. 53-229. – DOI: 10.1016/s0167-5729(02)00100-0.

93. Fediuk, R. Performance Properties of High-Density Impermeable Cementitious Paste / R. Fediuk, R. Timokhin, A. Mochalov, K. Otsokov, I. Lashina // *Journal of Materials in Civil Engineering.* – 2019. – Vol. 31. – № 4. – P. 04019013. – DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002633.

94. Golovin, A. V. In situ ambient and high-temperature Raman spectroscopic studies of nyerereite $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: can hexagonal zemkorite be stable at earth-surface conditions? / A. V. Golovin, A. V. Korsakov, A. N. Zaitsev // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 46. – № 10. – P. 904-912. – DOI: 10.1002/jrs.4756.

95. Jiang, Y.-F. Insights into the polymorphic transformation mechanism of aluminum hydroxide during carbonation of potassium aluminate solution / Y.-F. Jiang, C.-L. Liu, J. Xue, L. Ping, Y. Jian-Guo // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – № 10. – P. 1431-1442. – DOI: 10.1039/C7CE01656E.

96. Johnson, D. R. Gaylussite: Thermal properties by simultaneous thermal analysis / D. R. Johnson, W. A. Robb // *American Mineralogist*. – 1973. – Vol. 58. – P. 778-784.

97. Jun, L. Viscosity, Density, and Refractive Index of Aqueous Sodium and Potassium Aluminate Solutions / L. Jun, A. P. Clive, A.-M. Jonas // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2000. – Vol. 45. – № 4. – P. 665-671. – DOI: 10.1021/je000025d.

98. Kang, C. Effect of reverse-osmosis brine and sodium aluminate on the hydration properties and strength of alkali-activated slag cement / C. Kang, T. Kim // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – Vol. 16. – P. e01078. – DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01078.

99. Kang, D. Study on the Effect of Temperature on the Crystal Transformation of Microporous Calcium Silicate Synthesized of Extraction Silicon Solution from Fly Ash / D. Kang, Z. Yang, D. Zhang, Y. Jiao, C. Fang, K. Wang // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 6. – P. 2154. – DOI: 10.3390/ma16062154.

100. Kolesnikova, O. G. Optimization of raw mix using technogenic waste to produce cement clinker / O. G. Kolesnikova, N. V. Vasilyeva, A. S. Kolesnikov, A. L. Zolkin // *Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. – 2022. – № 10. – P. 103-115. – DOI: 10.25018/0236_1493_2022_101_0_103.

101. Königsberger, E. Low-temperature thermodynamic model for the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ / E. Königsberger, L.-C. Königsberger, H. Gamsjäger // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63. – № 19-20. – P. 3105-3119.

102. Kononchuk, O. O. Recovery of CaCO_3 from the Nepheline Sludge of Alumina Production / O. O. Kononchuk, M. V. Goncharova, A. I. Alexeev, S. Hippmann,

M. Kraft, M. Bertau // *Chemie-Ingenieur-Technik*. – 2019. – Vol. 91, No. 4. – P. 494-501. – DOI: 10.1002/cite.201800159.

103. Lee, Y. Chloride-Binding Capacity of Portland Cement Paste Blended with Synthesized CA_2 ($CaO \cdot 2Al_2O_3$) / Y. Lee, M. Kim, Z. Chen, H. Lee, S. Lim // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 5418930. – DOI: 10.1155/2018/5418930.

104. Lepezin, G. G. Sillimanite group minerals: a new promising raw material for the Russian aluminum industry / G. G. Lepezin, S. A. Kargopolov, V. Yu. Zhirakovskii // *Russian Geology and Geophysics*. – 2010. – Vol. 51. – Sillimanite group minerals. – № 12. – P. 1247-1256. – DOI: 10.1016/j.rgg.2010.11.004.

105. Litvinenko, V. S. Assessment of the role of the state in the management of mineral resources / V. S. Litvinenko, E. I. Petrov, D. V. Vasilevskaya, A. V. Yakovenko, I. A. Naumov, M. A. Ratnikov // *Journal of Mining Institute*. – 2023. – Vol. 259. – P. 95-111. – DOI: 10.31897/PMI.2022.100.

106. Litvinenko, V. S. The social and market mechanism of sustainable development of public companies in the mineral resource sector / V. S. Litvinenko, P. S. Tsvetkov, K. V. Molodtsov // *Eurasian Mining*. – 2020. – № 1. – P. 36-41. – DOI: 10.17580/em.2020.01.07.

107. Litwinek, E. Structure, microstructure and thermal stability characterizations of C_3AH_6 synthesized from different precursors through hydration / E. Litwinek, D. Madej // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 139. – № 3. – P. 1693-1706. – DOI: 10.13168/cs.2016.0050

108. Lothenbach, B. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials / B. Lothenbach, D. A. Kulik, G. D. Miron, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, R. J. Myers // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – Vol. 115. – P. 472-506. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.04.018.

109. Ma, Y. Circular economy and life cycle assessment of alumina production: Simulation-based comparison of Pedersen and Bayer processes / Y. Ma, A. Preveniou, A.

Kladis, J.B. Pettersen // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 366. – P. 132807. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132807.

110. **Maksimova, R. I.** Recycling of the lime component in the complex processing of alkaline aluminosilicates / **R. I. Maksimova**, V. M. Sizyakov, V. N. Brichkin, R. V. Kurtenkov // Obogashchenie Rud. – 2026. – № 2. – P. 22-32. – DOI: 10.17580/or.2026.02.07.

111. Nevskaya, M. A. Assessment of Energy Efficiency Projects at Russian Mining Enterprises within the Framework of Sustainable Development / M. A. Nevskaya, S. M. Raikhlin, A. F. Chanysheva // Sustainability Switzerland. – 2024. – Vol. 16. – № 17. – P. 7478. – DOI: 10.3390/su16177478.

112. Panov, A. Evolutional Development of Alkaline Aluminosilicates Processing Technology / A. Panov, S. Vinogradov, S. Engalychev // Minerals, Metals and Materials Series. – 2017. – P. 9-16.

113. Poznyak, O. Research into structure formation and properties of the fiber-reinforced aerated concrete obtained by the non-autoclaved hardening / O. Poznyak, M. Sanytsky, I. Zavadsky, S. Braichenko, A. Melnyk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 3. – № 6 (93). – P. 39-46. – DOI: 10.15587/1729-4061.2018.133594.

114. Rosenberg, S. P. Some aspects of calcium chemistry in the Bayer process / S. P. Rosenberg, D. J. Wilson, C. A. Heath // Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), New Orleans, LA, 11 февраля – 15 ноября 2000 года / editors: Anjier J. – New Orleans, LA, 2001. – P. 19-25.

115. Ruiz-Agudo, E. Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces / E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, A. Putnis // Chemical Geology. – 2014. – Vol. 383. – P. 132-146. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.06.007.

116. Safronova, T. V. Powders Synthesized from Calcium Chloride and Mixed-Anionic Solution Containing Orthophosphate and Carbonate Ions / T.V. Safronova, H.M.N. Le, T.B. Shatalova, A. M. Murashko, T. V. Filippova, E. A. Motorin, D. M. Tsymbarenko, D. O. Golubchikov, O. V. Boytsova, A. V. Knotkoe // Compounds. – 2025. – Vol. 5. – №4. – P.41. – DOI: 10.3390/compounds5040041

117. Samantray, J. Silicate minerals - Potential source of potash - A review / J. Samantray, A. Anand, B. Dash, M. K. Ghosh // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 179. – P. 107463. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107463.
118. Siziakova, E. Feasibility of Applying Alkaline-Earth Metal Carboaluminates for Bayer Process Aluminate Solution Purification from Organic Impurities / E. Siziakova, P. Ivanov, R. Maximova // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1031. – P. 109-116. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.109.
119. Siziakova, E. Multifunctional coagulants based on hidrocarboaluminates / E. Siziakova, P. Ivanov // Journal of Ecological Engineering. – 2017. – Vol. 18. – № 2. – P. 16-20. – DOI: 10.12911/22998993/68306.
120. Sizyakov, V. M Modern Physicochemical Equilibrium Description in Na_2O - Al_2O_3 - H_2O System and Its Analogues / V. M. Sizyakov, T. E. Litvinova, V. N. Brichkin, A. T. Fedorov // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 237. – P. 298-306. – DOI: 10.31897/PMI.2019.3.298.
121. Sizyakov, V. M. Chemical and technological mechanisms of a alkaline aluminum silicates sintering and a hydrochemical sinter processing / V. M. Sizyakov // Journal of Mining Institute. – 2016. – Vol. 217. – P. 102-112.
122. Sizyakov, V. M. Feasibility Study of the Use of Nepheline-Limestone Charges Instead of Bauxite / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, E. V. Sizyakova // Metallurgist. – 2016. – Vol. 59. – № 11-12. – P. 1135-1141. – DOI: 10.1007/s11015-016-0228-4.
123. Sizyakov, V. M. Geochemical aspects of the mining and processing of the large-tonne mineral resources of the hibirian alkaline massif / V. M. Sizyakov, R. Kawalla, V. N. Brichkin // Geochemistry. – 2020. – Vol. 80. – № 3. – P. 125506. – DOI: 10.1016/j.chemer.2019.04.002.
124. Sizyakov, V. M. Physical and chemical transformations of calcium in aluminate solutions from alumina production / V. M. Sizyakov, E. V. Tikhonova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, No. 11. – P. 1658-1661. – DOI: 10.1134/S1070427212110043.

125. Sizyakov, V. M. Status and prospects for growth of the aluminum industry / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, A. A. Vlasov // *Metallurgist*. – 2010. – Vol. 54. – № 7-8. – P. 409-414. – DOI: 10.1007/s11015-010-9316-z.
126. Sizyakov, V. M. Synthesis, properties and applications of complex calcium aluminates and hydroaluminates / V. M. Sizyakov, V. N. Brichkin, R. V. Kurtenkov, **R. I. Maksimova** // *Non-ferrous Metals*. – 2025. – № 1. – P. 10-17. – DOI: 10.17580/nfm.2025.01.02
127. Smith, J. W. Thermal synthesis of sodium calcium carbonate - a potential thermal analysis standard / J. W. Smith, D. R. Johnson, W. A. Robb // *Thermochimica Acta*. – 1971. – Vol. 2. – P. 305-312.
128. Sverdrup, H. U. Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves / H. U. Sverdrup, K. V. Ragnarsdottir, D. Koca // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2015. – Vol. 103. – P. 139-154. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.06.008.
129. Tao, Xu. Preparation and hydration of Belite-Ye'elimite-Ternesite clinker based on industrial solid waste / Xu. Tao, P. Li, G. Wang, L. Weifeng, M. Suhua // *Case Studies in Construction Materials*. – 2023. – Vol. 18. – P. e01922. – DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e01922.
130. Tian, Y. An Improved Lime Sinter Process to Produce Al_2O_3 from Low-Grade Al-Containing Resources / Y. Tian, X. Pan, H. Yu, Y. Han, G. Tu, S. Bi // *Light Metals*. – 2016. – P. 1-9.
131. Tsvetkov, P. The Analysis of Goals, Results, and Trends in Global Climate Policy Through the Lens of Regulatory Documents and Macroeconomics / P. Tsvetkov, A. Andreichyk // *Sustainability*. – 2025. – Vol. 17. – № 10. – P. 4532. – DOI: 10.3390/su17104532.
132. Xia, F. Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite / F. Xia, Y. Ngothai, B. O'Neill, J. Brugger, A. Pring, G. Chen, A. Putnis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – Vol. 73. – № 7. – P. 1945-1969. – DOI: 10.1016/j.gca.2009.01.007.

133. Xie, Y. Study on negative effect of K_2O on precipitation of gibbsite / Y. Xie, Q. Zhao, Z. Lu, Z. Jin, S. Bi // *Light Metals*. – 2005. – P. 219-222.
134. Yang, Z. $Al(OH)_4^-$ Affects the crystalline calcium silicate hydrate minerals synthesized by fly ash-based silicon extraction solution and lime milk / Z. Yang, D. Kang, Y. Jiao, K. Wang, Ch. Fang, Zh. Zhao, W. Tang // *Case Studies in Construction Materials*. – 2024. – Vol. 21. – P. e03855. – DOI: 10.1016/j.cscm.2024.e03855.
135. You, X. Thermodynamic calculation of $CaCO_3$ polymorphs from aqueous carbonation of Portland cement with the addition of organic additives / X. You, X. Hu, Zh. Xiao, Z. A. S. Bairq, W. Chen, N. Banthia, C. Shi // *Cement and Concrete Composites*. – 2005. – Vol. 164. – P. 106279. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2025.106279
136. Zhao, Zh. Crystal growth of hydrated calcium silicate synthesized from fly ash and lime milk at 100 °C / Zh. Zhao, Zh. Yang, D. Kang, Ch. Fang, Ya. Jiao, K. Wang, W. Tang // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 24. – P. 52770-52779. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.130.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024682672

**Программа для расчёта химического и вещественного
состава твёрдых растворов на основе сложных
алюминатов щелочноземельных металлов**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Санкт-
Петербургский горный университет императрицы
Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Максимова Регина
Игоревна (RU), Федоров Александр Томасович (RU)*



Заявка № 2024680941

Дата поступления 11 сентября 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 26 сентября 2024 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат D692e7610c300b154f240f670bca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**RU2024682672**

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ**

Номер регистрации (свидетельства):
2024682672
Дата регистрации: 26.09.2024
Номер и дата поступления заявки:
2024680941 11.09.2024
Дата публикации и номер бюллетеня:
26.09.2024 Бюл. № 10

Автор(ы):
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU),
Максимова Регина Игоревна (RU),
Федоров Александр Томасович (RU)
Правообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II» (RU)

Название программы для ЭВМ:

Программа для расчёта химического и вещественного состава твёрдых растворов на основе сложных алюминатов щелочноземельных металлов

Реферат:

Программа предназначена для определения химического и вещественного состава твёрдых растворов на основе сложных алюминатов щелочноземельных металлов в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - CO_2 - H_2O и её близких аналогах. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: вычисление химического состава алюминатных растворов; определение вещественного состава сложных алюмокарбонатов кальция; установление массовых долей химических соединений, формирующихся в ходе процесса синтеза гидрокарбоалюминатов, от общей массы твёрдого продукта; расчёт материального баланса процесса синтеза твёрдых растворов карбоалюминатного ряда. Программа может быть использована в учебном процессе для обучающихся по направлению «22.03.02 Metallurgy» профиль программы «Metallurgy цветных металлов» в рамках дисциплины «Metallurgy лёгких металлов».

Язык программирования: C++

Объем программы для ЭВМ: 274 КБ

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2865057

СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Сизяков Виктор Михайлович (RU), Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Куртенков Роман Владимирович (RU), Максимова Регина Игоревна (RU)*

Заявка № 2025129286

Приоритет изобретения 24 октября 2025 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 30 июня 2026 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 октября 2045 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e47add8d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2 865 057⁽¹³⁾ C1

(51) МПК

C22B 21/00 (2006.01)

C01F 7/38 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 21/00 (2026.05); C01F 7/38 (2026.05)

(21)(22) Заявка: 2025129286, 24.10.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.10.2025Дата регистрации:
30.06.2026

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.10.2025

(45) Опубликовано: 30.06.2026 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II",
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU),
Куртенков Роман Владимирович (RU),
Максимова Регина Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2640071 C1, 26.12.2017. RU
2225357 C1, 10.03.2004. SU 1629249 A1,
23.02.1991. RU 2340559 C1, 10.12.2008. RU
2043300 C1, 10.09.1995. KZ 20002 A, 15.09.2008.
AM 1957 A2, 15.06.2007. KG 445 C1, 01.03.2001.
US 4242313 A1, 30.12.1980. РИМКЕВИЧ И.С.
и др. Комплексная переработка нефелиновых
концентратов гидрохимическим методом.
Горный (см. прод.)

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства глинозёма способом спекания при переработке щелочных алюмосиликатов, в том числе нефелиновых руд и концентратов с получением глинозёма и попутной продукции. Нефелиновый шлам, полученный после выщелачивания спека и отделения алюминатного раствора, подвергают гидрохимической обработке, которую ведут до получения известкового компонента, который разделяют на две части. Одну часть смешивают с необработанным нефелиновым шламом до достижения требуемого известкового модуля сырьевой портландцементной смеси, а вторую

часть известкового компонента смешивают с компонентами известняково-нефелиновой шихты до достижения известкового модуля, равного 2. Указанные приемы обеспечивают эквивалентное снижение потребления природного известняка и обеспечивают возможность достижения экономически обоснованных соотношений основной и попутной продукции, связанной с утилизацией нефелинового шлама в производстве портландцемента. В результате обеспечивается повышение эффективности комплексной переработки нефелинового сырья. 3 ил., 2 табл., 5 пр.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт об использовании результатов кандидатской диссертации в деятельности ООО «ЭКО-Инжиниринг»

**Научно – исследовательская организация
Общество с ограниченной ответственностью
«Экологический Инжиниринговый Центр»
(НАО ООО «ЭКО-Инжиниринг»)**

Юр. адрес: 662150, РФ, г.Ачинск, Южная Промзона, квартал XII, стр.1,
Почт. адрес: 662150, РФ, г.Ачинск, ОПС а/я №27, № ОГРН 1072443000079
ИНН /КПП 2443030400/ 244301001 тел. 89233075644, Факс 8(39151) 2 33 77,
E-mail: Ekoing@mail.ru

г.Ачинск
Исх. № 22-02/2026
01.06.2026г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертации Максимовой Регины Игоревны
по научной специальности 2.6.2 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов
на тему «Синтез гидрокарбоалюминатов кальция и рециклинг известкового
компонента при комплексной переработке нефелинового сырья»

Комиссия Общества с ограниченной ответственностью «Экологический Инжиниринговый Центр» (ООО «ЭКО-Инжиниринг») в составе: директора, доктора технических наук Шепелева Игоря Иннокентьевича; старшего научного сотрудника, доктора технических наук Пиляевой Ольги Владимировны и ведущего специалиста Кутового Владимира Алексеевича, рассмотрела вопрос об использовании результатов диссертационной работы Максимовой Р.И. и установила следующее:

Разработанное в рамках кандидатской диссертации научно обоснованное техническое решение по регенерации и рециклингу известкового компонента путём гидрохимической переработки нефелинового шлама, представляет практический интерес для использования в процессе деятельности Общества с ограниченной ответственностью «Экологический Инжиниринговый Центр» в рамках планирования и реализации работ по повышению эффективности рекультивации шламовых полей «АО «РУСАЛ Ачинск».

Использование указанных результатов позволяет сократить расход известняка, уменьшить выход нефелинового шлама и отведение земель для его складирования.

Директор, ООО «ЭКО-Инжиниринг» д.т.н.  И.И. Шепелев

Старший научный сотрудник, д.т.н.  О.В. Пиляева

Ведущий специалист  В.А. Кутовой

